ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

BAND 142

MIT 102 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 142.

Heft 1.

Ausgegeben im Juni 1929. Seite

Bücherschau.

Heft 2.

Ausgegeben im Juli 1929.

Heft 3.

Ausgegeben im Juli 1929.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben im Juli 1929.

Heft 5.

Ausgegeben im August 1929.

Bücherschau.

Heft 6.

Ausgegeben im August 1929.

Bücherschau.

Die Ermittlung der Porenweite keramischer Filter durch die Systeme Luft/Flüssigkeit und Flüssigkeit/Flüssigkeit.

Von

H. Bechhold und Robert Schnurmann.

(Aus dem Institut für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 4. 29.)

Die Porenweite keramischer Filter wird bestimmt aus dem Druck, welcher erforderlich ist, um Flüssigkeiten mit bekannter Oberflächenspannung aus Filtern durch Luft zu verdrängen. Verschiedene Flüssigkeiten geben, entgegen der Theorie, abweichende, für jede Flüssigkeit charakteristische Werte. Verwendet man zur Verdrängung der Flüssigkeit, statt Luft, eine andere mit ihr nicht mischbare Flüssigkeit, und berechnet die Porenweite, auf Grund der Grenzflächenspannung der beiden Flüssigkeiten, so ergeben sich durchweg kleinere reproduzierbare Werte, als bei den Systemen Luft/Flüssigkeit. Eine Deutung der Abweichungen wird versucht.

Für die Bestimmung der Grössenordnung submikroskopischer Gebilde besitzen wir nur wenige Methoden. Da das Institut für Kolloidforschung zur Zeit hauptsächlich mit Forschungen über subvisibles Virus befasst ist, so war eine Methode zu wählen, die auch den praktischen Bedürfnissen am ehesten Rechnung trägt, nämlich die Ultrafiltration. Man kann Ultrafilter herstellen, welche selbst Abbauprodukte von Eiweiss zurückhalten, also Gebilde, deren Teilchendurchmesser auf $< 3\,\mathrm{m}\mu$ zu schätzen ist. Durch Abänderung der Herstellungsbedingungen kann man solche von rund $1\,\mu$ Porendurchmesser, also von etwa 400fachem Durchmesser, erhalten, sowie alle dazwischen liegenden Durchlässigkeitsstufen [Bechhold[1]), Bechhold und Silbereisen[2])].

Die Ultrafiltration gestattet also, subvisible Gebilde zu sieben und zu konzentrieren; kennt man die Grössenordnung ihrer Poren, so lassen sich daraus Rückschlüsse auf die Grössenordnung des fraglichen Objekts ziehen. Hat man z. B. zwei Filter, von denen das eine aus Collargollösung das Silber gerade teilweise durchlässt, das andere es vollkommen zurückhält, und weiss man durch ultramikroskopische Bestimmung, dass die Silberteilchen der Collargollösung einen mitt-

1) Bechhold, Z. physikal. Chem. **64**, 328. 1908. 2) Bechhold und Silbereisen, Biochem. Ztschr. **199**, 1. 1928.

leren Durchmesser von 20 mμ haben, so folgert man, dass die Poren des einen Filters grösser als 20 mμ sind, die des anderen kleiner als 20 mμ.

Auf den indirekten Charakter dieser Methode machte BECHHOLD[1]) aufmerksam und gab zugleich zwei andere Wege zur Bestimmung der Porengrössen an. Einmal die Methode des Blasendruckes[2]), d. h. die Messung des Druckes, der erforderlich ist, um Luft durch die mit Wasser getränkten Filter zu pressen, dann die Messung der Durchflussgeschwindigkeit von Wasser.

Die Versuche ergaben, dass beide Methoden zur orientierenden Bestimmung der Porengrössen geeignet sind. Im Streubereich einer Zehnerpotenz waren die relativen Porenweiten und damit die relativen Grössen der Kolloidteilchen zu finden. Dabei dürfen nur gleichartige Filter miteinander verglichen werden, also Ultrafilter mit Ultrafiltern, Filterkerzen mit Filterkerzen.

Die Durchlässigkeit definierter Ultrafilter für subvisible Gebilde kann unter bestimmten Bedingungen, von denen im folgenden einige betrachtet werden sollen, zur absoluten Grössenermittlung dieser Gebilde führen. Um zu gesicherten Resultaten zu gelangen, hielten wir es für geboten, unsere Methoden an starren keramischen Filtern zu kontrollieren, welche Poren besitzen, die unter Umständen auch noch mikroskopisch sichtbare Gebilde durchlassen. Keramische Filter (Filterkerzen) spielen in der mikrobiologischen Praxis, zumal in der Bakteriologie, eine grosse Rolle; wir durften daher erwarten, dass wir aus der intimeren Kenntnis dieses wichtigen Handwerkszeugs wertvolle Nutzanwendungen würden ziehen können.

Unsere Versuche hatten aber ein noch weiteres Ziel: Der Anwendbarkeit der Methode des Blasendruckes sind gewisse Grenzen gesetzt. Durch die mit Wasser getränkten Filter wird Luft geblasen und der Druck beobachtet, bei welchem Luft durch die Filterporen tritt; bei gleicher Porenweite ist der Druck abhängig von der Oberflächenspannung Flüssigkeit/Luft. Dieser Druck beträgt 1 Atm. für etwa 2·9 μ. Das gebräuchliche Kerzenmaterial darf nicht über 2 Atm. beansprucht werden, wegen Bruchgefahr. Ultrafilter werden bei höheren Drucken deformiert; die Poren werden zusammengepresst und es ergeben sich dadurch falsche Daten. Um diesen Übelstand zu vermeiden, ist der einzige Ausweg der, Systeme mit kleinerer

[1]) H. BECHHOLD, Z. physikal. Chem. 64, 328. 1908. [2]) Vgl. M. CANTOR, WIED. Ann. Phys. 47, 399. 1892.

Oberflächenspannung zu wählen. Diesen Weg hat bereits MÜHSAM[1]) beschritten, indem er statt Wasser/Luft ($\sigma = 73$ Dyn/cm) Äthyläther/Luft ($\sigma = 16\cdot5$ Dyn/cm) wählte. Für engporige Filter ist damit jedoch nicht viel gewonnen; trotzdem dürfte Äthyläther/Luft das System mit niederster Oberflächenspannung sein dürfte. Wir sind deshalb, wie bereits von BECHHOLD und SILBEREISEN (loc. cit.) mitgeteilt, zur Untersuchung von Porenweiten durch nicht mischbare Flüssigkeiten (Grenzflächenspannung flüssig/flüssig) übergegangen (Isobutylalkohol/Wasser: $\sigma = 1\cdot76$ Dyn/cm; Isobutylalkohol/Glycerin: $\sigma = 0\cdot02$ bis $0\cdot17$ Dyn/cm). So durften wir hoffen, mit gleichen Drucken 40fach kleinere Porendurchmesser und darunter bestimmen zu können. Während nun die Porenweitebestimmungen mit dem System Wasser/Luft gut fundiert sind und man die meisten Messungen darauf zu beziehen pflegt, kann nicht das gleiche behauptet werden von den Systemen flüssig/flüssig. Es war daher eine notwendige Aufgabe für unsere weiteren Arbeiten, diese neuen Systeme in Beziehung zu bringen zu der bisherigen Methode der Porengrössebestimmung (Wasser/Luft). Dies konnte ebenfalls nur an keramischen Filtern durchgeführt werden, deren Porenweite so ist, dass beide Systeme an ihnen geprüft werden konnten.

I. Teil.

Die Methode des Blasendruckes (Flüssigkeit/Luft).

Um die absolute Grösse der Kanäle poröser Körper zu bestimmen (berechnet auf scheibenförmigen Querschnitt), hat BECHHOLD die von M. CANTOR[2]) an Glas- und an Platinkapillaren ausgearbeitete Methode des maximalen Blasendruckes angegeben. Ein sehr weites Glasrohr und eine Kapillare sind zu einem U-Rohr verbunden, das mit Quecksilber gefüllt ist (Fig. 1). Die Kapillardepression in dem weiten Schenkel soll verschwindend klein sein. Die Kapillare sei scharf abgesprengt, habe kreisförmigen Querschnitt und soll von einer weiteren Röhre umgeben sein, in der sich eine Flüssigkeit befindet. Die Kapillare wird vertikal gestellt, ihr scharfkantiges Ende eben und senkrecht zur

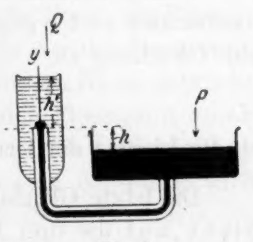


Fig. 1.

[1]) MÜHSAM, Gesundheits-Ingenieur 1923, S. 440, Heft 45. [2]) M. CANTOR, Ann. Phys. 47, 399. 1892.

Rohrachse. Die kapillare Fläche werde auf ein Achsensystem bezogen, dessen Y-Achse in die Röhrenachse falle, dessen X-Achse senkrecht darauf durch die Öffnung der Kapillare gehe. Im Gleichgewicht ist

$$Q + h's' - ys' + \sigma\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right) + ys + hs = P,$$

wo Q der auf der Flüssigkeit, P der auf dem Quecksilber ruhende Druck ist; h' ist der Abstand der Flüssigkeitskuppe von der Kapillare, h der Niveauunterschied Kapillare—Quecksilber. s' ist die Dichte der Flüssigkeit, s die des Quecksilbers. R und R' Hauptkrümmungsradien der Kuppe.

Setzt man zur Abkürzung

$$p = P - Q - (hs + h's') \quad \text{und} \quad S = s - s',$$

so wird

$$p = Sy + \sigma\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right);$$

p ist demnach aus dem hydrostatischen Druck Sy und dem kapillaren Druck zusammengesetzt. Bei CANTOR ist das erste Glied in allen Fällen sehr klein gegen das zweite. Man macht darum einen verschwindend kleinen Fehler, wenn man in dem ersten Glied y durch die Ordinate einer Kugel ersetzt, die die Röhrenwand an derselben Stelle und unter demselben Winkel trifft, wie die kapillare Fläche.

Indem man p einer Maximumsbedingung unterwirft, erhält man

$$\sigma = \frac{rp}{2}\left[1 - \frac{2\,m}{3} - \frac{m^2}{3}\right], \text{ wo } m = \frac{Sr}{\bar{p}}.$$

Daraus kann man σ berechnen, wenn man das Maximum von $\bar{p}$ beobachtet und r gegeben ist. Für enge Kapillaren vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\sigma = \frac{rp}{2}, \tag{1}$$

da für kleine r der Druck p gross sein muss, so dass $\frac{r}{p}$ sehr klein wird.

Die letzte Gleichung wenden wir nun unter bewusstem Verzicht auf die drei Bedingungen, für die sie abgeleitet ist (kreisförmige Kapillaren, scharfer Rand und vollständige Benetzung) an.

Diese Vernachlässigungen werden die Ergebnisse in folgender Weise beeinflussen. In Kapillaren, deren Querschnitt von der Kreisform abweicht, ist die Steighöhe grösser als in solchen kreisförmigen, deren Durchmesser gleich dem grössten Durchmesser der nicht-

kreisförmigen Kapillare ist [KARL SCHULTZE[1]); vgl. auch N. BJERRUM und E. MANEGOLD[2]), die dort gemachten Voraussetzungen sind allerdings auf unsere Verhältnisse nicht ganz übertragbar]. Darum sind höhere Drucke zum Durchpressen der Luft aufzuwenden. Die daraus berechneten scheinbaren Porendurchmesser sind kleiner als die wirklichen. Der unscharfe Rand erhöht die Abhängigkeit vom Randwinkel. Im Falle unvollständiger Benetzung sind kleinere Drucke zur Verdrängung der Flüssigkeit aus den Poren notwendig, als bei vollständiger Benetzung. D. h., die Fehler, die durch das Nichtberücksichtigen des von der Kreisform abweichenden Querschnitts der Kapillaren und von der unvollständigen Benetzung verursacht werden, wirken in entgegengesetzter Richtung und tragen gegenseitig zur teilweisen, vielleicht sogar zur völligen Aufhebung bei. Auch die vergleichenden Versuche von F. E. BARTELL und H. J. OSTERHOF[3]) bestätigen, dass die genannten Vernachlässigungen zulässig sind. Denn ihre vergleichenden Untersuchungen von porösem Material nach der Steighöhenmethode und auf Grund des POISEUILLEschen Gesetzes, wo die Abweichungen von den erwähnten Bedingungen ohne wesentlichen Einfluss sind, gaben praktisch übereinstimmende Werte.

Versuche.

Versuchsanordnung. Beim Durchsaugen von Flüssigkeiten durch eine Filterkerze, die sehr verschieden weite Poren enthält, wählt die Flüssigkeit ihren Weg durch die weitesten Kanäle. Beobachtungen ergaben, dass man nur bei Anwendung besonderer Vorsichtsmassregeln damit rechnen kann, dass auch alle Poren mit Flüssigkeit gefüllt sind. Nämlich dann, wenn die Kerze vor der Berührung mit der Flüssigkeit in einen weitgehend luftverdünnten Raum gebracht wird, und wenn danach während mehrerer Stunden Flüssigkeit durch die Kerze gesaugt wird. Die Filter werden unter eine luftdicht verschliessbare Glasglocke gesetzt, und der Innenraum der Filter wird mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden (Fig. 2). Nach Erreichen des Wasserstrahlvakuums wird der Quetschhahn geöffnet. Das Becherglas *B* füllt sich mit der für die Tränkung des Filters vorgesehenen Flüssigkeit, und diese wird durch das Filter gesaugt. Nach ausreichender

---

[1]) KARL SCHULTZE, Kolloid-Ztschr. **36**, 65. 1925. **37**, 10. 1925. [2]) N. BJERRUM und E. MANEGOLD, Kolloid-Ztschr. **42**, 97. 1927. **43**, 5. 1927. [3]) F. E. BARTELL und H. J. OSTERHOF, J. physic. Chem. **32**, 1553. 1928. Hier auch eingehende Literaturangaben und kritische Betrachtungen.

Tränkung nimmt man die Kerze von der Saugleitung ab und verbindet sie sofort mit der Druckluftflasche unter Parallelschaltung eines Manometers. Der Druck wird langsam gesteigert. Um das zu erreichen, ist zwischen die Druckflasche und die Kerze ein Vorratsgefäss ein-

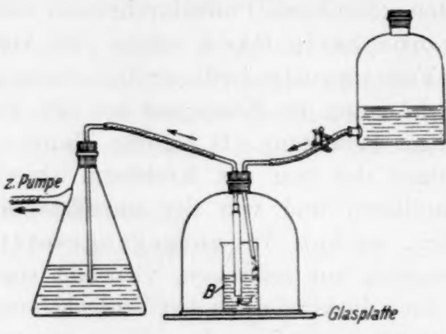


Fig. 2.

geschaltet zum Druckausgleich (Fig. 3). Der Druck wird solange gesteigert, bis man das erste Luftbläschen aus der Kerze austreten sieht. Dieser Druck p_1 liefert den Wert für die grösste Pore. Nun erhöht man den Druck weiter, bis durch unzählbar viele Poren Luftbläschen treten. Diesen Druck p_2 wollen wir, wenn auch nicht ganz korrekt, als „durchschnittliche Porenweite" bezeichnen, obgleich wir uns bewusst sind, dass noch eine Vielzahl weit engerer Poren besteht.

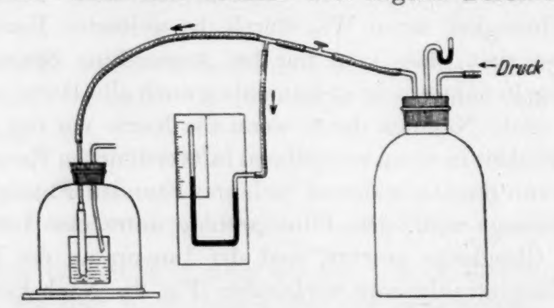


Fig. 3.

Die Messfehler durch Temperatur- und Luftdruckschwankungen betragen rechnungsmässig $\pm 1{\cdot}5\,\%$.

Zur Berechnung der Porendurchmesser nach Gleichung (1) müssen Oberflächenspannung, Durchmesser und Druck in demselben Masssystem ausgedrückt werden. Im c—g—s-System erhält man den

Durchmesser in Zentimetern, wenn man die Oberflächenspannung in Dyn/cm und den Druck in Dyn/cm² einsetzt. Der in Atmosphären abgelesene Druck muss daher umgerechnet werden. Gleichung (1) nimmt damit folgendes Aussehen an

$$d = 2r = \frac{4\sigma}{9{,}81 \cdot 1{,}033 \cdot p \cdot 10^5}, \tag{2}$$

wobei sich d in Zentimetern ergibt, wenn man σ in Dyn/cm und p in Atmosphären einsetzt.

I. Porenmessungen an Berkefeldfiltern (unter Benutzung verschiedener Flüssigkeiten von bekannter Oberflächenspannung).

Von den Berkefeldfiltern aus gebranntem Kieselgur kommen drei Typen in den Handel. Diese sind bezeichnet als V = vieldurchlässig; N = normal; W = wenigdurchlässig. Mit V_0, V_1, N_1, N_2 usf. bezeichnen wir die verschiedenen benutzten Individuen der gleichen Typenart. Bei den in der Tabelle 1 zusammengestellten orientierenden Messungen wurde der Druck mit einer Fahrradpumpe aufgesetzt.

Tabelle 1. Berkefeldfilter.

Grenzfläche	V_0 in μ	N_0 in μ	Oberflächenspannung in Dyn/cm
Wasser/Luft	5·8—6·4	4·8	73
Isobutylalkohol/Luft .	3·0—4·4	1·5—1·8	22·5
Aceton/Luft	—	2·0—2·2	22·6
Äthyläther/Luft	—	1·9	16·5
Toluol/Luft	—	1·8—2·2	28·2
Benzol/Luft	—	2·8—3·8	28·8

(Mit dem System Isobutylalkohol/Wasser werden die Poren des V-Filters gemessen. Man erhält 2·4 μ; vgl. S. 16.)

Versuchsanordnung. Zur Erzielung genauerer Manometerablesungen wird jetzt eine Vorratsflasche mittels der Fahrradpumpe mit Druckluft gefüllt. Der Druck wird dann allmählich auf das Filter gesetzt. Zu noch günstigeren Verhältnissen kommt man, wenn man die Fahrradpumpe durch eine Druckluftbombe ersetzt.

Bei den in diesen Tabellen angegebenen Zahlen bedeutet die grössere den grössten Porendurchmesser, die kleinere die sogenannte „Durchschnittsporenweite"; z. B. Wasser/Luft 5·8 bis 6·4 μ heisst:

Tabelle 2. Berkefeldfilter (Typen *V*, *N* und *W*).

Grenzfläche	V in μ	N in μ	W in μ	V_1 in μ	V_2 in μ	N_2 in μ	W_2 in μ
Wasser/Luft	9·6–14·4	8·2–11·5	7·2–11·5	9·6–13·7	4·7–6·4	4·6–6·4	2·9–3·4
Nitrobenzol/Luft .	6·6–11·0	2·6– 3·6	2·6– 4·0	—	4·6–5·4	4·6–5·4	2·6–3·3
Methylalkohol/Luft	—	—	—	—	4·2–9·2	4·2–7·6	2·6–3·6
Äthylalkohol/Luft	—	—	—	—	3·8–5·6	3·8–4·8	2·4–3·2
n-Propylalkohol/Luft	—	—	—	—	—	—	—
Isobutylalkohol/Luft	5·9–13·0	1·8– 3·0	1·6– 3·0	—	3·7–6·8	3·7–5·5	2·4–3·6
Aceton/Luft	9·0	3·4– 3·6	3·2– 3·6	9·2–12·8	—	—	—
Äthyläther/Luft . .	—	1·9	—	—	—	—	—
Schwefelkohlenstoff/Luft	13·2–18·8	3·8– 4·4	3·0– 3·8	13·6–19·5	4·7–7·0	4·6–6·2	3·0–3·8
Toluol/Luft	—	—	—	—	4·6–7·2	4·0–5·8	2·0–3·2
Benzol/Luft	—	—	—	—	5·0–6·6	5·0–6·6	2·6–3·4

die grösste Pore = 6·4 μ, die Durchschnittsporenweite = 5·8 μ. Diese beiden Zahlen sagen uns zugleich, dass die Poren nicht sehr ungleichmässig sind. Die Durchmesser in μ sind berechnet aus den gemessenen Drucken und den in der vierten Vertikalreihe von Tabelle 1 angegebenen Oberflächenspannungen. Betrachten wir zunächst die Horizontalreihen in Tabelle 2, so sehen wir, dass die verschiedenen Individuen der gleichen Filter, wie nicht anders zu erwarten stand, nicht unerhebliche Abweichungen (bis zu rund 100% und mehr) aufweisen. Für unsere in der Einleitung dargelegten Untersuchungen ist dies sehr wichtig: sie beweisen, dass man zur Charakterisierung von Grössenordnungen submikroskopischer Gebilde jede einzelne Kerze durchmessen muss und sich nicht auf den Typ verlassen darf. Späteren Untersuchungen sei hier vorgegriffen und darauf aufmerksam gemacht, dass eine solche Messung auch nach jedem Versuch und vor jedem neuen Versuch vorzunehmen ist. Aus den Horizontalreihen ergibt sich ferner, dass die *N*-, *V*- und *W*-Kerzen zwar Unterschiede, aber von unserem Gesichtspunkt aus keine besonders grossen, aufweisen. Bei manchen Individuen sind die Differenzen zwischen einer *N*- und einer *W*-, oder einer *V*- und einer *N*-Kerze ganz unerheblich. Die in derselben Vertikalreihe stehenden Zahlen sind jeweils aus Messungen an demselben Filterindividuum berechnet. Betrachtet man diese Vertikalreihen, so fällt sofort in die Augen, dass man ganz andere Porendurchmesser erhält, wenn

man statt Wasser andere Flüssigkeiten zur Messung verwendet. Dies gilt besonders für die weitporigen Individuen, während bei engporigen sich die Werte untereinander stark angleichen. Auffallend ist ferner, dass bei ersteren Wasser und teilweise Schwefelkohlenstoff besonders grosse Zahlen geben. Wir werden später auf diese Frage zurückkommen.

In der Tabelle 3 sind unter Vernachlässigung der weit herausfallenden Werte die Bereiche der Streuungen in den Vertikalreihen zusammengestellt.

Tabelle 3.

Filter	Durchschnittliche Poren in μ	Grösste Poren in μ
V_0	3·0—5·8	4·4— 6·4
N_0	1·5—2·8	1·8— 3·8
V	5·9—9·6	9·0—14·4
N	2·6—3·8	3·0— 4·4
W	1·6—3·0	3·0— 4·0
V_1	—	—
V_2	3·7—5·0	5·4— 9·2
N_2	3·7—5·0	4·8— 7·6
W_2	2·0—2·9	3·2— 3·8

In dieser Tabelle sind folgende Werte weggelassen:

	V in μ	N_0 in μ	N in μ	W in μ
Wasser/Luft	—	4·8	8·2—11·5	7·2—11·5
Schwefelkohlenstoff/Luft	13·2—18·8	—	—	—

und die in Tabelle 2 unter V_1 stehenden.

II. Porenmessung an einem Ballonfilter P 10 (aus Porzellanerde) der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin, unter Benutzung verschiedener Flüssigkeiten mit bekannter Oberflächenspannung.

Die unter I erwähnte zweite Versuchsanordnung wird wieder gewählt.

Tabelle 4.

Grenzfläche	P 10		
	μ	μ	μ
Wasser Luft	—	9·6	—
Nitrobenzol/Luft	2·6	13·4	20·0
Isobutylalkohol/Luft . . .	2·6	8·9	29·6
Schwefelkohlenstoff/Luft	3·3	13·2	18·8

III. Porenmessung an Glasfiltern (Schott, Jena) mit dem System Wasser/Luft.

Tabelle 5.

Grenzfläche	Filternutsche in μ	11G1 in μ	11G2 in μ	11G3/5—7 in μ
Wasser/Luft	11·5—14·4	127·6—214	72·0—96·0	48·0—96·0

IV. Porenmessungen an Chamberlandkerzen unter Benutzung verschiedener Flüssigkeiten mit bekannter Oberflächenspannung.

Tabelle 6 (sechs Typen Chamberlandkerzen L_3 bis L_{13}).

Grenzfläche	L_3 in μ	L_5 in μ	$(L_5)_2$ in μ	L_7 in μ	L_9 in μ	L_{11} in μ	L_{13} in μ
Wasser/Luft	2·9	—	—	—	—	—	—
Methylalkohol/Luft . .	—	2·0—2·6	—	—	—	—	—
Äthylalkohol/Luft . .	1·0 —2·5	2·0—2·4	1·6—2·0	1·2	1·0—1·2	0·8	1·6—1·8
n-Propylalkohol/Luft	—	2·0—2·6	—	—	—	—	—
Isobutylalkohol/Luft .	1·35—2·5	1·8—2·2	—	1·0—1·1	1·0—1·1	—	—
Aceton/Luft	—	2·0	—	1·1	—	—	—
Toluol/Luft	—	2·0—2·4	—	—	—	—	—
Benzol/Luft	—	2·0—2·6	—	—	—	—	—

In dieser Tabelle bedeuten L_3, L_5, $(L_5)_2$, L_7, L_9, L_{11}, L_{13} Individuen der Chamberlandkerzentypen L_3, L_5, L_7, L_9, L_{11}, L_{13}. Die in einer Vertikalreihe stehenden Zahlen sind stets aus Messungen an demselben Filterindividuum berechnet. Aus diesen Daten ergibt sich, dass für die Chamberlandkerzen Ähnliches gilt, wie für Berkefeldkerzen, nur dass erstere im ganzen feinere Abstufungen aufweisen, und dass L_7, L_9 und L_{11} weit dichter sind als die *W*-Berkefeldkerzen. Auffallenderweise erwies sich die als dichtester Typ bezeichnete Kerze L_{13} als weitporiger.

Die Tabelle 7 enthält die Bereiche der Streuungen bei den Ballonfiltern und Chamberlandkerzen in den einzelnen Vertikalreihen.

Die Tabellen zeigen, dass die Methode erlaubt, die Poren keramischer Filter trotz ganz verschiedenartiger Flüssigkeiten in einem Streubereich von meist $< 100\%$ zu bestimmen. Bei Porenbestimmung mit der gleichen Flüssigkeit erhält man auch gleiche Werte. Die Streuung ist also nicht durch die Ungenauigkeit der Methode, sondern

Tabelle 7.

Filter	Durchschnittliche Poren in μ	Grösste Poren in μ
$P\,10$	2·6—3·3	18·8—29·6
L_3	1·0—1·35	2·5—$<$2·9
L_5	1·8—2·0	2·0—2·6
L_7	1·0—1·2	1·1—1·2

durch noch unbekannte spezifische Einflüsse der verschiedenen Flüssigkeiten bedingt. Man erkennt, dass man bei den mit verschiedenen Flüssigkeiten gemessenen Kerzen mit Wasser und Schwefelkohlenstoff die grössten Werte für die Porendurchmesser bekommt, mit Isobutylalkohol die kleinsten. In allen Fällen, in denen mit Methylalkohol und mit Äthylalkohol gearbeitet wurde, ergab der erstere grössere Werte für die Porendurchmesser. Ebenso ergaben sich bei Benzol und Toluol, immer bei Benzol für die einzelnen Filterindividuen die grösseren Werte.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Mit den vorliegenden Messergebnissen ist die Frage zu entscheiden, welche der innerhalb der Streubereiche liegenden Werte für die Grösse der Porendurchmesser der Wirklichkeit am nächsten kommen. Dazu sind die Bedingungen klarzustellen, von denen die Streuungen abhängen. Dass die Doppelschicht Flüssigkeit/

Tabelle 8.

Filter		Schwankung in μ	Prozentische Schwankung (bezogen auf grössten Wert)
Berkefeld	V	9·0—14·4	37·5
	N	3·0—4·4	31·8
	W	3·0—4·0	25·0
	V_1	12·8—19·5	34·3
	V_2	5·4—9·2	41·3
	N_2	4·8—7·6	35·5
	W_2	3·2—3·8	15·8
Porzellanmanufaktur	$P\,10$	18·8—29·6	36·5
Chamberland	L_3	2·5—$<$2·9	$<$14
	L_5	2·0—2·6	23
	L_7	1·1—1·2	8·3
	L_9	1·1—1·2	8·3

Kapillarwand, die sich entsprechend dem COEHNschen Ladungsgesetz für Dielektrika[1]) ausbildet, die Streuungen nicht bedingen kann, zeigt der Vergleich der in den Dielektrizitätskonstanten ganz verschiedenen Stoffe Wasser (80·9) und Schwefelkohlenstoff (2·63) und der Vergleich darin sehr ähnlicher Stoffe, nämlich Schwefelkohlenstoff (2·63) und Toluol (2·36).

Die Tabelle 8 zeigt die Streuung in Abhängigkeit von der Porenweite. Aus den obigen Tabellen werden die Schwankungen der für die grössten Poren gefundenen Werte jeder Vertikalreihe zusammengestellt. Dann erhält man Tabelle 8.

Der Grösse nach geordnet ergibt das Tabelle 9.

Tabelle 9.

Absolute Schwankung in μ	Prozentische Schwankung
18·8—29·6	36·5
12·8—19·5	34·3
9·0—14·4	37·5
5·4— 9·2	41·3
4·8— 7·6	35·5
3·2— 3·8	15·8
3·9— 4·0	25·0
2·0— 2·6	23·0
1·1— 1·2	8·3
1·1— 1·2	8·3

Die Schwankungen werden nach dieser Tabelle mit abnehmendem Porendurchmesser im allgemeinen kleiner, besonders wenn man die Porengruppen unter 4 μ mit denen über 4 μ vergleicht.

Zur Deutung der Schwankungen ist man versucht, auf folgende Erscheinung zurückzugreifen. Ein Süsswasser- und ein Salzwasseraquarium sind mit denselben Düsen versehen, durch die Luft unter demselben Druck in die beiden Behälter gedrückt wird. In dem Süsswasser steigen grosse Luftblasen auf, in dem Salzwasser kleine. COEHN und APEL konnten laut privaten Mitteilungen zeigen, dass die elektrostatischen Verhältnisse für diese Grössenunterschiede nicht verantwortlich zu machen sind. Ihre Versuche und eigene Versuche, bei denen das Gas teils in die Flüssigkeit hineingerührt, teils durch poröse Körper hineingedrückt wurde, lassen manche Bezie-

[1]) A. COEHN, WIED. Ann. Phys. 64, 217. 1898.

hungen zu der Viscosität der betreffenden Flüssigkeit erkennen. Offenbar hängt die Grösse der Gasblasen in Flüssigkeiten von der Fähigkeit zur Vereinigung sehr vieler kleiner Blasen ab. Dabei spielt die Viscosität der Flüssigkeit mit eine Rolle; sie ist aber sicher nicht allein massgebend, wie unsere Handversuche erweisen.

Diese Vorstellung soll auf den vorliegenden Fall übertragen werden. Ein kleineres Stück der Filterkerzenoberfläche enthält praktisch unendlich viele Porenmündungen. Die Flüssigkeitssäulen werden in den Kanälen bis zu diesen Mündungen heruntergedrückt. Ist die Tendenz zur Vereinigung der Luftbläschen in der betreffenden Flüssigkeit gross, so vereinigen sich die unendlich vielen Menisken sofort zu einer grossen Blase, ohne dass eine weitere Drucksteigerung nötig wäre. Im umgekehrten Falle, wenn die Vereinigungsfähigkeit der Luftblasen in der betreffenden Flüssigkeit gering ist, ist zur Bildung einer sichtbaren Blase eine Drucksteigerung erforderlich.

Damit stimmt überein, dass Wasser die grössten Werte für die Porendurchmesser liefert, Isobutylalkohol dagegen die kleinsten. Ebenso, dass Methylalkohol grössere Werte als Äthylalkohol und Benzol grössere als Toluol ergibt.

Die Ergebnisse der Tabelle 9 sind ebenfalls mit diesem Deutungsversuch im Einklang. Je kleiner die Porendurchmesser sind, um so geringer werden die prozentischen Schwankungen zwischen den grössten an derselben Kerze mit verschiedenen Flüssigkeiten gemessenen Werten. Je kleiner die Poren sind, desto grösser muss der Druck zum Herabdrücken der Flüssigkeit in den Kanälen sein, desto weniger fällt der Zusatzdruck ins Gewicht.

Obwohl eine Abhängigkeit der zum Luftdurchblasen aufzuwendenden Drucke von der Wasserstoffionenkonzentration nicht zu erwarten war, wurde ein Versuch in dieser Richtung[4] unternommen. Die Chamberlandkerze L_3 wurde mit Äthylalkohol/Luft gemessen. Für die grössten Poren wurden 2·5 μ, für die durchschnittlichen 1 μ gefunden. Die Wiederholung der Messung mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäurelösung lieferte wieder dieselben Werte, 2·5 μ und 1 μ. Das p_H dürfte hier somit keine Rolle spielen.

Bei diesen Überlegungen tauchte folgende Frage auf: Die Steighöhe einer Flüssigkeit in einer Kapillare ist ein Mass für die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Drückt man den Flüssigkeitsfaden in der Kapillare auf den umgebenden Flüssigkeitsspiegel herunter,

macht man also die Steighöhe zu Null, so leistet man dazu die der Oberflächenspannung entsprechende Arbeit. Um die Luftblase aus der Kapillarmündung[1]) herauszudrücken, ist eine weitere Arbeit zur Dehnung der Oberfläche aufzuwenden. Zu prüfen ist nun, ob dieser Zusatzdruck gegen den Gesamtdruck, der zur Blasenbildung nötig ist, zu vernachlässigen ist.

Zu dieser Untersuchung wurden einzelne Glaskapillaren benutzt.

Tabelle 10.

$\left(\frac{P-p}{P}\right) 100$	Eintauchtiefe der Kapillare in Millimeter	Kapillardurchmesser in Millimeter	Flüssigkeit	Oberflächenspannung Dyn/cm	Druck p zur Kompensierung der Steighöhe Millimeter Wassersäule	P Gesamtdruck Millimeter Wassersäule
2·9	21	0·2217	dest. Wasser	73	87	89
4·4	~0	0·2217	„ „	73	65	68
2·9	68	0·2217	„ „	73	135	137
3·3	61	0·4711	„ „	73	90·5	91·5
5·1	43·5[2])	0·4711	Isobutylalkohol	22·5	44	44·5
4·7	36[2])	0·2217	„	22·5	49	50

Der Zusatzdruck zur Bildung einer Einzelblase beträgt in diesen Fällen mit verhältnismässig weiten Kapillaren nur 3 bis 5% des Gesamtdruckes. Den Hauptanteil an den gefundenen Streuungen wird also der oben erwähnte, nach der Bildung der Einzelblasen einsetzende Vorgang der Blasenvereinigung haben.

Zusammenfassend kann man folgendes sagen: Am häufigsten angewandt und theoretisch am besten fundiert ist die Bestimmung der Porengrösse mit dem System Wasser/Luft. Dieses System ist praktisch nur bei grösseren Porenweiten anwendbar, wegen der hohen Oberflächenspannung Wasser/Luft. Man wird daher bei engporigen Filtern Flüssigkeiten mit geringerer Oberflächenspannung wählen. Als solche eignen sich in nachstehender Reihenfolge: Wasser, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Nitrobenzol, Toluol, Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Aceton, Äthyläther, Isobutylalkohol. Der Grund für diese Reihenfolge liegt darin, dass die Streuung der gefundenen Poren-

[1]) Die Kapillarmündung wird im allgemeinen unter dem äusseren Flüssigkeitsspiegel stehen. Die Arbeit, um den Meniscus von der äusseren Oberfläche bis zur Kapillarmündung herabzudrücken, ist vom Gesamtdruck abzuziehen. [2]) Spez. Gewicht 0·8.

weiten in der angegebenen Folge insbesondere für Poren über 4 μ zunimmt. Für Poren von rund 4 μ und darunter, also für die meisten praktisch brauchbaren Filterkerzen, erhält man mit allen diesen Flüssigkeiten Werte, die maximal 25% voneinander abweichen. Je enger die Poren, desto geringer die Abweichung.

II. Teil.

Porenmessungen an keramischen Kerzen unter Benutzung von Flüssigkeitspaaren (Grenzflächenspannungsdaten).

Will man engporige Ultrafilter in der bisher geschilderten Weise, etwa mit Wasser, messen, so stösst man, wie schon erwähnt, auf die Schwierigkeit, dass sehr grosse Drucke aufgewendet werden müssen. Bechhold und Nürnberger vermieden diese Schwierigkeit dadurch, dass sie ein geeignetes Flüssigkeitspaar mit kleiner Grenzflächenspannung wählten, nämlich Isobutylalkohol/Wasser (Grenzflächenspannung $\sigma = 1·76$ Dyn/cm). Dabei erniedrigen sich die bei der Blasendruckmethode erforderlichen hohen Drucke von 10 und mehr Atmosphären auf etwa den 40. Teil. Notwendig ist, dass die Flüssigkeiten nicht mischbar sind und beide die Ultrafiltermembran benetzen.

Um zu prüfen, wie weit man berechtigt ist, die Methode des Blasendruckes unter Zugrundelegung von Grenzflächenspannungsdaten anzuwenden und welche Korrekturen möglicherweise anzubringen sind, haben wir unsere Versuche wieder an den übersichtlichere Verhältnisse bietenden keramischen Kerzen angestellt.

Versuche.

Versuchsanordnung. Um mit der kleinen Grenzflächenspannung für Isobutylalkohol/Wasser von 1·76 Dyn/cm grob messbare Drucke zum Hindurchdrücken der einen Phase durch das Filter in die andere Phase hinein aufwenden zu können, muss man verhältnismässig engporige Filterkerzen wählen. Von den Berkefeldfiltern kommen dafür nur ausgewählte *W*-Kerzen in Betracht. Die Drucke sind in diesem Falle noch zu klein, um in der früher beschriebenen Anordnung gemessen werden zu können.

Ein Berkefeldfilter W_2 wurde in der beschriebenen Weise mit Isobutylalkohol getränkt[1]). Dann wurde die Kerze mit Wasser gefüllt

[1]) Das Flüssigkeitspaar Wasser/Isobutylalkohol war gesättigt, d. h. das Wasser war mit Isobutylalkohol, der Isobutylalkohol mit Wasser gesättigt.

und in der aus der Fig. 4a ersichtlichen Art auf ein U-Rohr aufgesetzt. Das U-Rohr mit der Kerze wird nun in ein Gefäss mit Isobutylalkohol eingetaucht. Die Wassersäule in dem U-Rohr wurde allmählich vergrössert. Bei 36·5 cm Wassersäule gehen Wassertröpfchen durch die Kerze hindurch. Dieser Druck entspricht einem Porendurchmesser von 2 μ (Flüssigkeit/Luft rund 3·2 μ bis 3·8 μ).

Um an diesem Beispiel zu sehen, ob es wesentlich ist, mit welcher Phase die Kerze getränkt wird, wurde die Anordnung umgekehrt. Das Filter wurde mit Wasser getränkt, das U-Rohr bis *A* (Fig. 4b) mit Wasser gefüllt und das U-Rohr mit der Kerze umgekehrt, wie zuvor, in ein Gefäss mit Isobutylalkohol eingetaucht. Mit einem Glasfaden wurde aus dem offenen Schenkel des U-Rohrs solange Wasser herausgeholt, bis die ersten Tröpfchen an der Kerze

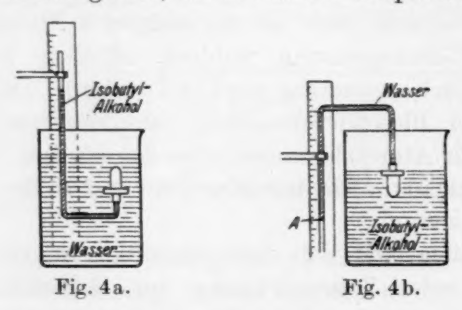


Fig. 4a. Fig. 4b.

zu sehen waren. Der Unterdruck hier entsprach dem Überdruck in der vorigen Versuchsanordnung unter Berücksichtigung der verschiedenen spezifischen Gewichte von Wasser und Isobutylalkohol.

Bei diesen Versuchen zeigte sich die Wichtigkeit der sofortigen Messung nach der Sättigung. Die Kerze blieb einmal über Nacht in Berührung mit beiden Phasen. Dann gingen bereits bei 6 cm Wassersäule Tröpfchen durch (entsprechend einem Porendurchmesser von 12 μ), offenbar durch Verdrängung [vgl. Karl Schultze[1])].

Ein Berkefeldfilter *V* wurde mit Isobutylalkohol getränkt und mit Wasser gefüllt. Für den zum Durchpressen des Wassers erforderlichen Druck zeigte das Manometer 0·03 Atm. an, entsprechend einem Porendurchmesser von 2·4 μ. Wahrscheinlich ist der abgelesene Druck zu gross, da die Methode für diesen Fall zu roh ist.

Die Chamberlandkerzen sind ihrer engeren Form wegen geeigneter für die Messungen mit zwei Phasen. Ihre lange Form macht

[1]) Karl Schultze, Kolloid-Ztschr. 41, 8. 1927.

jedoch, wie die ersten Versuche zeigten, einige Vorsichtsmassregeln notwendig. Die Chamberlandkerzen L_9, L_{11} und L_{13} wurden hinreichend mit Isobutylalkohol getränkt und mit Wasser gefüllt. Dann wurden die Kerzen an die Druckluftleitung angeschlossen. Der Druck wurde solange gesteigert, bis man die ersten Tröpfchen aus den Kerzen austreten sah. Aus diesem Druck wurden die grössten Poren berechnet. Der Druck wurde entsprechend den früheren Messungen mit Flüssigkeit/Luft weiter erhöht, bis durch unendlich viele Poren Tröpfchen hindurchtraten, d. h. bis Druckzuwachs keine Zunahme der Durchtrittsstellen mehr erkennen liess. Dieser Druckwert lieferte die „durchschnittlichen“ Poren. Tabelle 11 enthält die Messergebnisse.

Tabelle 11.

L_5 in μ	L_7 in μ	L_9 in μ	L_{11} in μ	L_{13} in μ	
1·8—2·2	0·96—1·14	1·0 —1·18	—	—	Isobutylalkohol/Luft
2·4—4·4	0·44—0·6	0·34—0·42	0·30—0·48	0·78—2·0	Isobutylalkohol/Wasser
2·0—2·6	1·18—1·28	1·1 —1·32	0·9	1·6 —1·8	Äthylalkohol/Luft

Die Tabelle enthält zum Vergleich auch die Messungen mit Isobutylalkohol/Luft und, da diese nicht an allen durchgeführt sind, die mit Äthylalkohol/Luft. Mit Ausnahme der für die L_5-Kerze gefundenen Werte liegen die mit Isobutylalkohol/Wasser erhaltenen durchweg niedriger, als die mit den Oberflächenspannungsdaten bestimmten. Sie betragen *nur ein Drittel bis die Hälfte der letzteren*.

Die gewählte Messanordnung schien für diese Verhältnisse nicht genau genug zu sein. Eine Anordnung, mit der sehr kleine, beliebig langsam vornehmbare Drucksteigerungen möglich waren, erschien hier zweckentsprechender. Darum wurde versucht, anstatt mit Luft mit Quecksilber zu drücken. Versuche, Wasser vermittels Quecksilber an Stelle von Druckluft durch die mit Isobutylalkohol getränkten Kerzen zu drücken, ergaben, dass Wasser durch eine mit Isobutylalkohol getränkte Chamberlandkerze L_9 schon bei einer Wassersäule von 17 cm durchlief. Das würde einer oberen Grenze des Porendurchmessers von 4·2 μ entsprechen. Das Wasser trat bei dieser und einer zweiten L_9-Kerze durch die gekrümmte untere Kuppe aus.

Zunächst wurde versucht, diesem Übelstand dadurch abzuhelfen, dass die Kerzen umgekehrt in die Anordnung der Fig. 5 eingesetzt wurden. Zur Messung sind folgende Vorbereitungen notwendig. Die

Kerze wird wieder weitgehend luftfrei gemacht. Dabei sind die Hähne 1, 2, 3 und 5 geschlossen und nur Hahn 4 offen. Dann wird Hahn 5 geöffnet. Wasser strömt ein und wird durch die Kerze gesaugt. Nach ausreichender Tränkung mit Wasser öffnet man Hahn 2, durch den Isobutylalkohol eintritt. Der Saugvorgang wird nach einiger Zeit unterbrochen, nachdem zuvor die Hähne 2 und 4 geschlossen wurden. In die Waschflasche wird Isobutylalkohol gefüllt. Hahn 4 wird zu

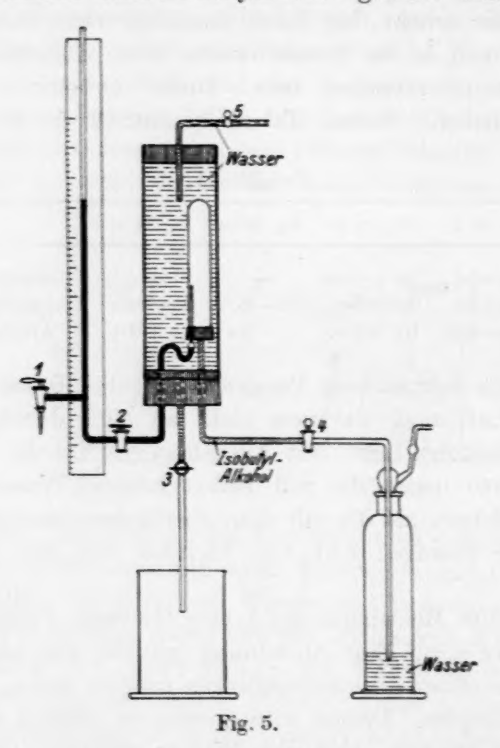


Fig. 5.

nochmaligem Ansaugen geöffnet. Dann wird die Verbindung mit der Pumpe bei offenem Hahn 4 gelöst. Hahn 4 wird wieder geschlossen. Sobald sich Wasser und Isobutylalkohol getrennt haben, die Kerze also nahezu ganz mit Isobutylalkohol gefüllt ist, lässt man durch Hahn 1 den überschüssigen Isobutylalkohol ausfliessen. Durch Hahn 2 gibt man Quecksilber zu. Beim langsamen Zugeben des Quecksilbers beobachtet man die Höhe der Quecksilbersäule, bei der die ersten Tröpfchen durch die Kerze hindurchtreten und die Höhe der dem Quecksilber entgegenwirkenden Isobutylalkohol- plus der über den be-

treffenden Poren stehenden Wassersäule. Für die Chamberland-kerze L_9 erhielt man so einen Porendurchmesser von 0·24 μ, während sich bei der Nachmessung mit Isobutylalkohol/Luft 1·0 μ bis 1·2 μ ergaben. Wiederholungen dieser Messung mit Wasser/Isobutylalkohol ergaben für dasselbe Filterindividuum 0·25 μ bis 0·26 μ.

Obwohl die mit der L_9-Kerze mit Wasser/Isobutylalkohol gemessenen Werte unter sich schwanken (0·24 μ bis 0·26 μ), liegen sie weit entfernt von den mit Isobutylalkohol/Luft für dieselbe Kerze erhaltenen. Um zu entscheiden, ob die Benetzung die Abweichung der mit der Grenzflächenspannung erhaltenen Werte bedingt, wurde in einem neuen Versuch dem Wasser ein oberflächenaktiver Stoff zugesetzt, lysalbinsaures Natrium. Die Kerze wurde wieder

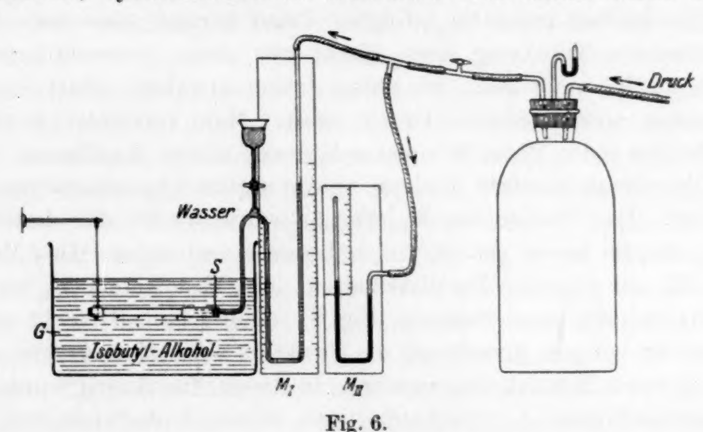


Fig. 6.

mit Isobutylalkohol getränkt, dann mit einer 1%igen wässerigen Lösung von lysalbinsaurem Natrium gefüllt und in der Anordnung ähnlich der Fig. 6 gemessen (hier fällt der rechte Teil der Fig. 6 weg, nämlich Manometer M_{II} und Flasche für Druckausgleich). Das Gefäss G enthält Isobutylalkohol. Das mit Wasser unter Zusatz von lysalbinsaurem Natrium gefüllte Manometer M_I wird mit dem Gummistopfen S so an die ebenfalls mit lysalbinsaurer Natriumlösung gefüllte Kerze angeschlossen, dass keine Luftblase eingeschlossen wird. Über die untere Kuppe der Kerze ist ein verschlossenes Schlauchende gezogen, an dem die Kerze horizontal gehalten wird. In das Manometer M_I wird langsam Quecksilber eingefüllt, bis die ersten Tröpfchen an der Kerze zu sehen sind. Dann wird der Druck an M_I abgelesen. Man erhält auf diese Weise für die grössten Poren der Kerze einen

Durchmesser von 0·6 μ. Um die in der veränderten Anordnung begründete Abweichung festzustellen, wurde das System Wasser/Isobutylalkohol (also ohne lysalbinsaures Natrium) an derselben Kerze in dieser Anordnung noch einmal gemessen. Wir erhielten übereinstimmend mit dem früheren Ergebnis 0·25 μ.

Bei den letzterwähnten Messungen wurde versuchsweise die eine Phase mittels Quecksilber durch die Kerze in die andere Phase hineingedrückt. Damit sollte eine beliebig langsame Drucksteigerung ermöglicht werden und eine grosse Einwirkungsdauer bei den einzelnen Druckstufen. Die manchmal angestellten Parallelmessungen weisen kleine Schwankungen in den erhaltenen Werten auf, die darauf zurückzuführen sind, dass die jeweiligen Druckerhöhungen durch Zugeben von Quecksilber ruckartig erfolgen. Dazu kommt, dass man nach ausreichender Tränkung einer Kerze nur dann übereinstimmende Werte erhält, wenn man, wie schon früher erwähnt, sofort danach mit stetig anwachsendem Druck misst. Man vermeidet so Ausscheidungen einer Phase (Emulsionsbildung) in den Kapillaren.

Die zuletzt benutzte Methode wurde darum folgendermassen abgeändert. Das Manometer M_{I} (Fig. 6) wurde wieder mit derselben Phase wie die Kerze gefüllt und mit dieser verbunden. Das Manometer M_{I} wurde unter Parallelschalten eines Manometers M_{II} an die Druckluftleitung angeschlossen (Fig. 6). Dabei hat M_{I} nicht mehr wie bei der vorigen Anordnung die Funktion eines Manometers, sondern die eines Flüssigkeitsreservoirs. In dieser Anordnung wurde die Chamberlandkerze L_9 wiederum mit Wasser/Isobutylalkohol gemessen. Der Durchmesser der grössten Poren ergab sich zu 0·2 μ.

Für eine neue Messung wurde dem Wasser ein anderer oberflächenaktiver Stoff zugesetzt, und zwar dieses Mal protalbinsaures Natrium[1]). Die Kerze wurde mit einer 1%igen wässerigen Lösung von protalbinsaurem Natrium/Isobutylalkohol gemessen. Das Ergebnis wich von dem früher mit der lysalbinsauren Natriumlösung gewonnenen stark ab. Man erhält jetzt für die grössten Poren einen Durchmesser von nur 0·1 μ. Das Ergebnis erregte den Verdacht, dass die Kerze durch die vorhergehenden Messungen verstopft worden sei. Sie wurde deshalb mit Äthylalkohol/Luft nachgemessen und gab 0·9 μ. Das stimmt mit dem früher gemessenen Wert von 1·3 μ nicht

---

[1]) Nach Messungen von K. SILBEREISEN sind die Grenzflächenspannungen Isobutylalkohol/lys. Natrium = 1·7 Dyn/cm und Isobutylalkohol/prot. Natrium = 1·58 Dyn/cm.

ganz überein. Nachdem die Kerze ausgeglüht und längere Zeit Äthylalkohol durchgesaugt war, zeigte sie wieder mit Äthylalkohol/Luft gemessen 1·3 μ.

An einem zweiten Kerzentyp sollte nun geprüft werden, ob die Zusätze von lysalbinsaurem Natrium und von protalbinsaurem Natrium zum Wasser ebenfalls grössere bzw. kleinere Porendurchmesser ergeben, als bei Verwendung der Grenzfläche Wasser/Isobutylalkohol. Eine Chamberlandkerze L_3 wurde gewählt. Die mit Isobutylalkohol getränkte Kerze wurde das eine Mal mit einer 1%igen wässerigen Lösung von lysalbinsaurem Natrium gefüllt, das andere Mal mit einer 1%igen wässerigen Lösung von protalbinsaurem Natrium. Die Messung mit der Grenzfläche lysalbinsaure Natriumlösung/Isobutylalkohol ergab einen Durchmesser der grössten Poren von 0·8 μ, die Messung mit der Grenzfläche protalbinsaure Natriumlösung/Isobutylalkohol ergab 0·4 μ. Zwischendurch wurde die jedesmal durch Durchsaugen von Isobutylalkohol gereinigte und ausreichend getränkte Kerze mit Wasser/Isobutylalkohol gemessen. Dabei erhielt man für die grössten Poren einen Durchmesser von 0·8 μ. Die Nachmessung der Chamberlandkerze L_3 mit Isobutylalkohol/Luft ergab genau denselben Wert wie früher, nämlich 0·9 μ bis 2·5 μ. Ebenso gut stimmte die Nachmessung der Chamberlandkerze L_9 mit Isobutylalkohol Luft mit dem früheren Befund überein. Man erhielt wiederum 0·5 μ bis 0·6 μ. Die Tabelle 12 zeigt die Schwankungen, die man erhält, wenn man ein und dieselbe Kerze mit Isobutylalkohol/Luft, mit Isobutylalkohol/lysalbinsaurem Natrium, mit Isobutylalkohol/Wasser und mit Isobutylalkohol/protalbinsaurem Natrium misst.

Tabelle 12.

	Chamberlandkerze	
	L_3 in μ	L_9 in μ
Isobutylalkohol/Luft	1·35—2·5	1·0—1·1
Isobutylalkohol/lys. Natrium	0·8	0·6
Isobutylalkohol/Wasser	0·8	0·25
Isobutylalkohol/prot. Natrium	0·4	0·1
Isobutylalkohol/verd. KOH	0·15—0·8	0·2—0·25

An den benutzten Lösungen von lysalbinsaurem Natrium und von protalbinsaurem Natrium wurden p_H-Messungen ausgeführt, mit dem Ergebnis:

1%ige wässerige Lösung von lysalbinsaurem Natrium $p_H = 8{\cdot}8$
1%ige „ „ „ protalbinsaurem „ $p_H = 8{\cdot}6$

Das nahe Zusammenfallen dieser Werte zeigt, dass die bei Verwendung der beiden Lösungen erhaltenen grossen Verschiedenheiten keinem p_H-Einfluss zugeschrieben werden können. Dennoch wurden die mit Isobutylalkohol/Luft nachgemessenen Kerzen, die sich unverändert erwiesen, mit dem System Isobutylalkohol/verdünnte Kalilauge ($p_H \geqq 9{\cdot}8$) gemessen. Der damit erhaltene Wert von $0{\cdot}8\,\mu$ für die L_3-Kerze und von $0{\cdot}25\,\mu$ für die L_9-Kerze ist identisch mit dem mit Isobutylalkohol/Wasser erhaltenen.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse des letzten Abschnitts zeigen, dass man bei Verwendung von Grenzflächenspannungen (Flüssigkeit/Flüssigkeit) zu bedeutend kleineren Werten für die Porendurchmesser der Kerzen gelangt, als bei Verwendung von Oberflächenspannungen (Flüssigkeit/Luft). Die Streuungen, die die Messungen mit den Systemen Flüssigkeit/Luft ergaben, wurden hauptsächlich auf die in verschiedenen Flüssigkeiten ungleiche Vereinigungsfähigkeit der an den Porenmündungen entstehenden Gasblasen zurückgeführt. Bei den Systemen Flüssigkeit/Flüssigkeit macht sich dieser Einfluss noch stärker bemerkbar. Die Neigung der durch die vielen dicht beieinander liegenden Poren austretenden unsichtbaren Tröpfchen, sich zu einem sichtbaren zu vereinigen, ist geringer, als die der Gasbläschen. Der aufzuwendende Druck muss also bei den Flüssigkeiten höher sein und damit der daraus berechnete Porendurchmesser kleiner. Offenbar spielt auch hier die Vereinigungsfähigkeit (ähnlich wie vorher bei den Gasbläschen) eine Rolle für die Ablesung des Druckes, wie sich aus der Streuungstabelle 11 ergibt. Voraussichtlich spielt hier die Benetzungsfähigkeit der verdrängenden Phase eine Rolle, derart, dass die stärkst benetzende Flüssigkeit einen zusätzlichen Druck erfordert zu ihrem Austritt aus den Kapillaren.

Schluss.

Die vorliegenden Messungen zeigen, dass für keramische Filter (z. B. Berkefeldkerzen, Chamberlandkerzen) die Methode des „Blasendruckes“ praktisch durchaus befriedigende übereinstimmende Werte ergibt, gleichgültig, welche Flüssigkeit man zur Tränkung der Kerzen verwendet. Man kann hier also ohne Schwierigkeit

Poren von 0·9 μ oder gar weniger mit Drucken von rund 1 Atm. messen, sofern man Äthylalkohol, Isobutylalkohol oder dergleichen als Tränkungsflüssigkeit verwendet. Tränkung mit Wasser würde bei engporigen Filtern Drucke von rund 3 Atm. beanspruchen, durch welche die Kerze gefährdet würde. Dies gilt für Filter mit maximalem Porendurchmesser von rund 4 μ und weniger.

Will man Filter mit grösserem Porendurchmesser als 4 μ messen, so empfiehlt sich die Verwendung des Systems Wasser/Luft. Da bei so weitporigen Filtern die Messdrucke keine hohen mehr sind ($<$ 1 Atm.), so liegt auch keine Veranlassung vor, für diese Flüssigkeiten mit geringerer Oberflächenspannung zu verwenden.

Messungen mit dem System Wasser/Isobutylalkohol ergaben Porendurchmesser, welche nur die Hälfte bis ein Zehntel derjenigen aufwiesen, welche mit dem System Flüssigkeit/Luft gefunden wurden.

Welches das wahre und richtige Bezugssystem ist, lässt sich heute noch nicht sagen, denn es gibt keine Methode, die fraglichen Kapillaren mikrometrisch zu messen. Man könnte nur versuchen, Suspensionen oder Suspensoide von bekannter Teilchengrösse durch Filter zu sieben und so die Porengrösse objektiv zu bestimmen. Man kennt jedoch noch nicht die Beziehung zwischen Porenweite und Siebwirkung (Versuche darüber sind bei uns im Gange). Untersuchungen darüber werden dann wohl gestatten, aus solch empirischen Daten Rückschlüsse auf das „richtige Bezugssystem“ zu machen.

Zusammenfassung.

1. An keramischen Filtern wurde geprüft, ob die Bestimmung der Porenweite aus dem Druck, welcher erforderlich ist, um Luft durch den mit Flüssigkeit getränkten Filterkörper zu pressen, für verschiedene Flüssigkeiten übereinstimmende Werte ergibt.

Als Filterkörper kamen zur Untersuchung drei verschiedene Typen von Berkefeldfiltern, ein Ballonfilter der Staatlichen Porzellanmanufaktur, vier verschiedene Typen Glasfilter von Schott (Jena) und sechs verschiedene Typen Chamberlandkerzen.

Zur Tränkung wurden folgende Flüssigkeiten benutzt: Wasser, Methylalkohol, Äthyläther, Äthylalkohol, *n*-Propylalkohol, Isobutylalkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Nitrobenzol und Toluol.

Es zeigte sich, dass die mit den verschiedenen Systemen gemessenen Porenweiten der Filter annähernd übereinstimmten, wenn

die Poren nicht grösser als 4 μ waren. Bei weiterporigen Filtern ergaben die Systeme Wasser/Luft und Schwefelkohlenstoff/Luft grössere Porendurchmesser, als die mit den anderen Flüssigkeiten.

2. An den dichteren unter 1 genannten keramischen Filtern wurde geprüft, ob die Bestimmung der Porenweite aus dem Druck, welcher erforderlich ist, um eine Flüssigkeit durch den mit einer nicht mit ihr mischbaren Flüssigkeit (Wasser/Isobutylalkohol) getränkten Filterkörper zu pressen, vergleichbare Werte gibt mit den Porenbestimmungen aus dem System Luft/Flüssigkeit. Die Messungen ergaben Werte von $^1/_2$ bis $^1/_{10}$ der mit dem System Flüssigkeit/Luft gefundenen. Es wird vermutet, dass diese Abweichungen durch die Benetzung der Porenwände der keramischen Masse seitens der zweiten Flüssigkeit bedingt sind. Doch wird in Erwägung gezogen, ob nicht auch das Zusammentreten subvisibler Flüssigkeitströpfchen zu sichtbaren Tropfen (bedingt durch die verschiedenen Viscositäten der Flüssigkeiten) dabei eine Rolle spielt.

Für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung der Untersuchung sind wir Herrn Dr. Hans Karplus verpflichtet. —

Es ist uns ein besonderes Bedürfnis, der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“ zu danken, durch deren Unterstützung diese Untersuchung ermöglicht wurde.

Über die Aussalzung von Äthylacetat.

Von

N. Schlesinger und W. Kubasowa.

(Aus dem Laboratorium für anorganische und physikalische Chemie der Universität Saratow.)

(Eingegangen am 12. 4. 29.)

Die Löslichkeit von Äthylacetat wurde in Wasser und einigen Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen neu bestimmt. Die Ergebnisse bestätigen die TAMMANNsche Theorie der Aussalzung nicht.

Ende 1926 veröffentlichte G. TAMMANN[1]) eine Reihe von Untersuchungen, in denen er den Polymerisationsgrad der Eis erster Art bildenden Wassermoleküle[2]) zu $(H_2O)_3$ oder $(H_2O)_6$ berechnete und ihren Gehalt in reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drucken bestimmte. Hieran anschliessend stellte G. TAMMANN weiterhin eine durch ihre Einfachheit und Augenscheinlichkeit bestechende Theorie der Aussalzungserscheinungen auf. Die Eismoleküle sollen nämlich gewissen Nichtelektrolyten gegenüber ein grösseres Lösevermögen besitzen als die anderen Wassermolekülarten. Nun befindet sich bekanntlich eine Salzlösung unter gesteigertem innerem Druck (Binnendruck), weshalb ihr Gehalt an Eismolekülen geringer ist. Hieraus soll sich die Löslichkeitsverminderung von Nichtelektrolyten durch Salzzusatz berechnen lassen. Die Theorie wird an einigen der Literatur entnommenen Beispielen (fünf Gase und Äthylacetat) geprüft und mit einigen Ausnahmen bestätigt.

Die von G. TAMMANN verwendeten Zahlen für die Aussalzung von Äthylacetat sind einer älteren Arbeit EULERS[3]) entnommen. Indessen erkannte letzterer selbst später[4]), dass diese Zahlen nicht unerheblich ungenau sind[5]). Abgesehen davon schien eine Prüfung der Theorie bei verschiedenen Temperaturen notwendig. Wir hielten es deshalb für wünschenswert, die Aussalzung von Äthylacetat einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, um an den erhaltenen Zahlen TAMMANNS Aussalzungstheorie einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

---

[1]) G. TAMMANN, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **158**, 1ff. 1926. [2]) Im folgenden von uns kurz „Eismoleküle“ genannt. [3]) v. EULER, Z. physikal. Chem. **31**, 360. 1899. [4]) v. EULER, Z. physiol. Chem. **140**, 116. 1924. [5]) Ausserdem beziehen sie sich nicht auf 15°, wie TAMMANN angibt, sondern auf 28°.

Experimenteller Teil.

Die Löslichkeit von Essigester in Wasser und in Salzlösungen wurde mehrmals, und zwar nach Eulers[1]) Vorgang meistens durch quantitative Verseifung bestimmt. Einige Forscher[2]) verwendeten zur Analyse nicht die salzhaltige Lösung, sondern destillierten zuerst den Ester ab. Bei der grossen Flüchtigkeit und leichten Verseifbarkeit des Esters konnte von solchen Bestimmungen von vornherein keine grosse Genauigkeit erwartet werden. Wir wählten deshalb für unsere Versuche als die genaueste[3]) die bekannte optische Methode von Alexejew[4]). Grösste Sorgfalt wurde auf die Reindarstellung des Esters gelegt. Er war durchaus neutral, siedete (200 g) bei 76·6° bis 77·1° (753 mm) und wurde in einer verschlossenen Flasche in einem Exsiccator über Chlorcalcium im Dunkeln aufbewahrt. Die Salze, obschon chemisch rein, wurden umkristallisiert und analysiert. Die Glasröhren wurden vor der Verwendung 24 Stunden mit Wasserdampf behandelt. In die trockenen, an einem Ende zugeschmolzenen, am anderen Ende ausgezogenen Röhrchen wurde zuerst die nötige Menge Wasser eingewogen, hierauf der Ester zugesetzt (meist 0·1500 g oder darüber, nie unter 0·1000 g), zugeschmolzen und gewogen. Der schädliche Dampfraum wurde möglichst eingeschränkt. Das Erhitzen des Röhrchens geschah in einem $3^1/_2$ Liter fassenden Glase. Das in $^1/_{10}$° geteilte Thermometer war nach einem Wasserstoffthermometer geeicht. Der Unterschied zwischen den Temperaturen des Erscheinens und des Verschwindens der Trübung überstieg nie 0·1°. Ihr Mittel wurde als Versuchstemperatur betrachtet. Es wurde mehrmals bestätigt, dass sich diese Temperatur auch nach wiederholtem Erwärmen nicht änderte — ein Beweis dafür, dass keine nennenswerte Verseifung während der Versuchsdauer stattfand.

Es zeigte sich, dass sowohl in rein wässeriger, als in Salzlösungen die Löslichkeit des Esters mit steigender Temperatur zuerst sinkt, bei 50° bis 60° ein Minimum durchläuft und dann wieder wächst. Die Beobachtungen bei hohen Temperaturen sind wenig zuverlässig, im Minimum sind sie notwendigerweise ungenau. Wir begnügten uns daher mit der näheren Untersuchung des absteigenden Astes der

---

[1]) v. Euler, loc. cit. [2]) Samuel Glasstone und Albert Pound, J. Chem. Soc. London **127**, 2660. 1925. [3]) V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, S. 30. Leipzig 1907. [4]) W. Alexejew, Wied. Ann. Phys. **28**, 306. 1886.

Löslichkeitskurve. Es wird im folgenden unter Löslichkeit des Esters (l) immer die Anzahl Gramm Ester verstanden, die 100 g Wasser entspricht. Im Falle der Salzlösungen liefert aber der Versuch unmittelbar nicht l, sondern die Menge (L) Ester, die von 100 g Lösung aufgenommen wird. Die Umrechnung geschah nach der Formel $l = L \frac{100}{100 - p}$, wo p den Prozentgehalt der Salzlösungen an Salz bedeutet.

Um die für die Prüfung der TAMMANNschen Theorien äusserst wichtige Beurteilung des Genauigkeitsgrades unserer Messungen zu ermöglichen, geben wir als Beispiel etwas ausführlicher die Beschreibung der Löslichkeitsbestimmung in reinem Wasser wieder. Sie wurde für 18 verschiedene zwischen 15° und 52° gelegene Temperaturen gemessen. Die entsprechenden Punkte erwiesen sich sämtlich als auf einer Parabel (I) liegend. Die mittlere Abweichung der gefundenen Löslichkeit von der interpolierten war 0·038 (= 0·47%), die höchste 0·080 (= 0·85%). Wir veranlassten Fräulein M. NAZAROWA, die ganze Versuchsreihe zu wiederholen (Parabel II, mittlere Abweichung 0·026 = 0·33%, höchste 0·061 = 0·86%). Aus beiden Parabeln wurde die Löslichkeit für abgerundete Temperaturen berechnet (Tabelle 1): wie man sieht, ist der Unterschied gering. Die Mittelwerte liegen sehr genau auf einer Parabel: $l_0 = 10{\cdot}515 - 0{\cdot}12605\, t + 0{\cdot}001065\, t^2$. Die aus letzterer durch Interpolation gewonnenen Werte (in der Tabelle 1 unter l_0 ber. angegeben) wurden allen späteren Rechnungen zugrunde gelegt.

Tabelle 1.

	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
l_0 nach Parabel I	8·933	8·421	8·076	7·757	7·470	7·213	6·982	6·792
l_0 „ „ II	8·926	8·415	7·980	7·623	7·342	7·137	7·011	6·960
Mittel	8·929	8·418	8·028	7·690	7·406	7·175	6·996	6·876
l_0 ber.	8·864	8·420	8·030	7·692	7·408	7·177	7·000	6·875
Δ	+0·065	−0·002	−0·002	−0·002	−0·002	−0·002	−0·004	+0·001

Unsere Zahlen stimmen, wie Tabelle 2 zeigt, aufs erfreulichste mit den vertrauenswertesten Bestimmungen von MERRIMAN[1]) und weichen gleich jenen von den Zahlen SEIDELLS[2]) ab (selbstverständlich geben wir alle Zahlen auf unsere Löslichkeitseinheit umgerechnet wieder).

[1]) R. W. MERRIMAN, J. Chem. Soc. London **103**, 1774. 1913. [2]) Zitiert nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. I, S. 752. 1923.

Tabelle 2.

	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
l_0 nach Schles. u. Kub. . .	8·864	8·420	8·030	7·692	7·408	7·177	7·000	6·875
l_0 nach Merriman[1]	9·051	8·530	8·085	7·701	7·378	7·101	—	—
l_0 nach Seidell[2]	9·541	9·016	8·578	8·237	7·980	7·724	7·527	7·308
l_0 nach Gl. u. Pound[3] . . .	—	—	7·39	—	—	—	—	6·04

Die Versuche mit Salzlösungen wurden ebenso berechnet. Auch hier waren die Abweichungen der gefundenen Löslichkeiten von den nach parabolischen Intrapolationsformeln ermittelten gering. Wir glauben deshalb die von uns angegebenen Löslichkeiten als genügend genau betrachten zu dürfen.

In den Tabellen 3, 4 und 5 bedeuten: N die Normalität der Salzlösung, m [im Anschluss an Tammann[4])] die Anzahl von Gramm Salz in 100 g Wasser, n [ebenfalls wie bei Tammann[5])] die Anzahl von Grammol Salz in 1000 g Wasser — beides für die folgenden Rechnungen nötig.

Tabelle 3. Löslichkeit in Natriumchloridlösungen.

Norm.	m	n	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
1/10	0·5860	0·10024	8·672	8·084	7·646	7·302	7·016	6·806	6·598	6·457
1/4	1·4689	0·25125	8·159	7·607	7·171	6·825	6·543	6·297	6·064	5·819
1/2	2·9503	0·50469	7·400	6·872	6·553	6·269	6·017	5·800	5·617	5·466
1/1	5·9560	1·01884	6·002	5·656	5·349	5·083	4·858	4·672	4·527	4·422

Tabelle 4[6]). Löslichkeit in Kaliumbromidlösungen.

Norm.	m	n	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
1/10	1·1326	0·09516	8·926	8·372	7·947	7·573	7·250	6·979	6·758	6·589
1/4	2·8510	0·23954	8·528	8·008	7·557	7·232	6·859	6·612	6·434	6·324
1/2	5·6538	0·48607	7·936	7·437	7·010	6·656	6·373	6·163	6·024	5·958
1/1	11·7520	0·98738	7·071	6·659	6·293	5·972	5·698	5·469	5·287	5·151

Tabelle 5[7]). Löslichkeit in Kaliumjodidlösungen.

Norm.	m	n	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
1/10	1·6741	0·10084	8·810	8·444	8·042	7·699	7·377	7·114	6·898	6·727
1/4	4·2044	0·25324	8·778	8·303	7·895	7·531	7·233	6·995	6·817	6·695
1/2	8·4620	0·50971	8·820	8·213	7·817	7·416	7·082	6·816	6·618	6·486

[1]) Merriman, loc. cit. [2]) Seidell, loc. cit. [3]) Glasstone und Pound, loc. cit. [4]) G. Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, S. 68. Hamburg und Leipzig 1907. [5]) G. Tammann, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **158**, 28. 1926. [6]) Nach Versuchen von M. Nazarowa. [7]) Nach Versuchen von L. Piskarewa.

Anmerkung: Die Bestimmungen waren im Falle von Kaliumjodidlösungen dadurch erschwert, dass trotz der Anwendung von ausgekochtem Wasser in der $^1/_2$ norm. Kaliumjodidlösung eine, allerdings sehr schwache, Jodausscheidung während der unvermeidlich im Licht ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen einsetzte. Aus diesem Grunde wurde auf die Untersuchung bei höheren Salzkonzentrationen verzichtet.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Die von uns erhaltenen Zahlen gestatten eine Prüfung von Tammanns Theorie in verschiedenen Richtungen. Es soll nach letzterer[1]) die molekulare Löslichkeitserniedrigung $\lambda = \frac{\lg l_0 - \lg l}{n}$ bei gegebener Temperatur konstant sein. (Formel von Setschenow). Wir berechneten also auf Grund unserer Löslichkeitsbestimmungen λ für die verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen.

Tabelle 6. $10^4 \cdot \lambda$ in Natriumchloridlösungen.

Norm.	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
$^1/_{10}$	949	1764	2122	2257	2355	2300 (?)	2563	2717
$^1/_4$	1433	1755	1955	2068	2164	2261	2481	2822
$^1/_2$	1554	1748	1749	1761	1792	1833	1894	1973
$^1/_1$	1587	1696	1732	1766	1799	1830	1858	1881

Tabelle 7. $10^4 \cdot \lambda$ in Kaliumbromidlösungen.

Norm.	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
$^1/_{10}$	82	261	473	715	984	1277	1607	1939
$^1/_4$	716	929	1124	1143	1426	1519	1562	1534 (?)
$^1/_2$	988	1109	1214	1293	1345	1361	1342 (?)	1279 (?)
$^1/_1$	994	1032	1072	1113	1154	1195	1234	1270

Tabelle 8. $10^4 \cdot \lambda$ in Kaliumjodidlösungen.

Norm.	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
$^1/_{10}$	—	—	—	—	185	380	632	937
$^1/_4$	167	240	290	364	410	440	454	455
$^1/_2$	42	212	229	312	304 (?)	440	479	358 (?)

Anmerkung: Für die $^1/_{10}$ norm. Kaliumjodidlösung konnten bei niedrigen Temperaturen die λ nicht berechnet werden, weil die Löslichkeit nicht nur nicht vermindert, sondern eher sogar etwas erhöht

[1]) G. Tammann, loc. cit., S. 26 bis 28.

erscheint. Diese der TAMMANNschen Theorie widersprechende Wirkung von Kaliumjodid wurde auch für andere Jodide von anderen Forschern festgestellt[1]).

Aus den Tabellen 6, 7 und 8 lässt sich folgendes ersehen:

a) Die molekulare Löslichkeitserniedrigung ist am grössten für Natriumchloridlösungen, am kleinsten in Kaliumjodidlösungen, wo sie zum Teil sogar in eine Löslichkeitserhöhung umschlägt.

b) Bei gegebener Temperatur sollte λ nach TAMMANN bis zu $n = 2$ von der Konzentration unabhängig sein. Tatsächlich aber ändert sich λ regelmässig mit steigender Konzentration, und zwar bei niederer Temperatur jener symbat, bei hoher antibat. Bei dazwischen liegenden Temperaturen durchläuft λ ein Maximum.

c) Die Änderungen von λ sogar in verdünnten Lösungen sind sehr bedeutend. So z. B. wächst λ beim Übergang von $^1/_{10}$ norm. zu $^1/_4$ norm. Kaliumbromidlösung bei 15° bis 35° durchschnittlich um 253%.

d) Es muss besonders hervorgehoben werden, dass dieser für die Beurteilung von TAMMANNS Theorie so wichtige Schluss von der Wahl der Konzentrationseinheit unabhängig ist. So fanden wir den Anstieg von λ bei 25° für den Übergang von $^1/_{10}$ norm. zu $^1/_2$ norm. Kaliumbromidlösung gleich 157%. Versteht man unter Löslichkeit den Gehalt an Ester bezogen auf 100 g Wasser + Ester, so erhält man 150%. Drückt man sie in Gramm Ester pro 100 g Lösung aus, so bleibt immer noch ein Anstieg von 75%. Verwendet man, wie es SCATCHARD[2]) empfiehlt, als Konzentrationseinheit den Molenbruch, so findet man einen Anstieg von 137% usw.

Wir verzichten darauf, diesen Anstieg durch Einführung des Dissoziationsgrades des Salzes nach EULER[3]) und GLASSTONE und POUND[4]) auszuschalten, da es uns einmal hauptsächlich auf die Prüfung von TAMMANNS Theorie ankam, und wir deshalb nur die von ihm gebrauchten Formeln anwenden wollten; dann aber halten wir das Rechnen mit Dissoziationsgraden starker Elektrolyte heutzutage überhaupt für unberechtigt.

e) Bei gegebener Konzentration wächst λ sehr bedeutend mit steigender Temperatur. Hieraus folgt aber, dass die Lösungswärme des Esters, entgegen ROTHMUNDS[5]) Behauptung, durch Salzzusatz

---

[1]) SAMUEL GLASSTONE und ALBERT POUND, loc. cit. [2]) SCATCHARD, zitiert nach Chem. Ztrblt. **1927**, I, 2385. [3]) H. v. EULER, Z. physiol. Chem. **140**, 114ff. 1924. [4]) GLASSTONE und POUND, loc. cit. [5]) ROTHMUND, loc. cit., S. 154.

stark beeinflusst wird. Aus $\frac{d \ln l_0}{dT} = \frac{Q_0}{RT^2}$ und $\frac{d \ln l}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$ erhält man nämlich: $\frac{d \ln \frac{l_0}{l}}{dT} = \frac{Q_0 - Q}{RT^2}$, d. h.: die Lösungswärme in Wasser (Q_0) kann nur dann derjenigen in Salzlösung (Q) gleich sein, wenn die Löslichkeitserniedrigung $\ln \frac{l}{l_0}$, also auch λ, von der Temperatur unabhängig ist, was aber eben nach unseren Messungen nicht zutrifft. Auch dieser Schluss erwies sich von der gewählten Konzentrationseinheit unabhängig.

Zur weiteren Prüfung von TAMMANNS Theorie berechneten wir nach seinem[1]) Beispiel die Binnendruckerhöhung ΔK für die von uns benutzten Lösungen, soweit sich dies nach den vorhandenen[2]) Angaben als möglich erwies. Hieraus fanden wir unter Anwendung von TAMMANNS Angaben[3]) und der aus ihnen notwendig folgenden Interpolationsformel $\lg c_p^t = \lg c_{p_0}^t - a\,(p - p_0)$ die Eismolekülkonzentrationen unserer Salzlösung. Aus diesen Daten ergaben sich schliesslich die Verhältniszahlen $\frac{\Delta l}{\Delta c}$, welche, die Richtigkeit von TAMMANNS Theorie vorausgesetzt, von der Temperatur unabhängig sein sollten.

Tabelle 9. ΔK (kg/cm²) für Natriumchloridlösungen.

	1/10 norm.		1/4 norm.		1/2 norm.		1/1 norm.	
	SCHULZE	KREM.	SCH.	KREM.	MAR.	KREM.	MAR.	GERL.
15°	77·5	—	195·0	—	313·1	—	623·1	—
20°	77·5	—	195·0	—	322·4	295·1	640·6	542·5
30°	82·2	57·3	210·6	143·7	—	288·6	637	572·4
40°	—	59·3	—	148·6	—	299·3	—	565·2

Anmerkung. Es bedeuten: SCH. = nach SCHULZE, KREM. = nach KREMERS, MAR. = nach MARIGNAC, GERL. = nach GERLACH.

Tabelle 10. ΔK (kg/cm²) für Kaliumbromidlösungen.

	1/10 norm.	1/4 norm.	1/2 norm.	1/1 norm.
15°	53·3	135·2	275·4	553·3
20°	54·0	137·5	280·0	556·1
30°	56·7	144·3	293·8	568·2
40°	60·1	152·9	311·2	600·0

Anmerkung. Alle Zahlen nach FORCH.

---

[1]) Z. anorgan. u. allgem. Chem. **158**, 32. 1926. [2]) Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, S. 70 und 72. 1907. [3]) Z. anorgan. u. allgem. Chem. **158**, 9, Tabelle 1 und Tabelle S. 26.

Tabelle 11. ΔK (kg/cm²) für Kaliumjodidlösungen.

	$^1/_{10}$ norm.	$^1/_4$ norm.	$^1/_2$ norm.
15°	—	183·0	368·3
20°	—	187·9	378·1
30°	—	195·7	393·8
40°	79·3	195·9	394·4

Anmerkung. Alle Zahlen nach Forch.

Tabelle 12. Konzentration (c) der Eismoleküle in Natriumchloridlösungen.

	Wasser	$^1/_{10}$ norm.		$^1/_4$ norm.		$^1/_2$ norm.		$^1/_1$ norm.	
15°	0·0868	0·0818	—	0·0747	—	0·0682	—	0·0563	—
20°	0·0700	0·0658	—	0·0600	—	0·0542	0·0544	0·0448	0·0464
30°	0·0443	0·0411	0·0420	0·0364	0·0388	—	0·0339	0·0269	0·0273
40°	0·0250	—	0·0234	—	0·0212	—	0·0141	—	0·0141

Tabelle 13. Konzentration (c) der Eismoleküle in Kaliumbromidlösungen.

	Wasser	$^1/_{10}$ norm.	$^1/_4$ norm.	$^1/_2$ norm.	$^1/_1$ norm.
15°	0·0868	0·0833	0·0782	0·0702	0·0579
20°	0·0700	0·0671	0·0628	0·0560	0·0461
30°	0·0443	0·0420	0·0388	0·0337	0·0274
40°	0·0250	0·0234	0·0211	0·0176	0·0140

Tabelle 14. Konzentration (c) der Eismoleküle in Kaliumjodidlösungen.

	Wasser	$^1/_{10}$ norm.	$^1/_4$ norm.	$^1/_2$ norm.
15°	0·0868	—	0·0754	0·0654
20°	0·0700	—	0·0603	0·0518
30°	0·0443	—	0·0370	0·0308
40°	0·0250	0·0229	0·0201	0·0161

Aus den Tabellen 15, 16 und 17 sieht man, dass von der geforderten Konstanz der Verhältniszahlen $\frac{\Delta l}{\Delta c}$ gar keine Rede ist, vielmehr steigen sie regelmässig, und zwar sehr stark, mit der Temperatur.

Weiterhin folgt aus Tammanns Gleichung $l = \gamma c$ für konstante Temperatur $\frac{\Delta l}{\Delta c} = \gamma$, d. h., es müsste $\frac{\Delta l}{\Delta c}$ unabhängig von der Konzentration sein, aber auch diese Folgerung wird nicht bestätigt, denn wie man sieht, wächst $\frac{\Delta l}{\Delta c}$ regelmässig und zum Teil bedeutend mit der Konzentration.

Tabelle 15. $\frac{\Delta l}{\Delta c}$ in Natriumchloridlösungen.

	$^1/_{10}$ norm.		$^1/_4$ norm.		$^1/_2$ norm.		$^1/_1$ norm.	
15°	38·4	—	58·4	—	88·1	—	93·8	—
20°	80·0	—	81·3	—	98·0	106·0	109·7	117·1
30°	121·9	169·6	110·0	157·6	—	136·8	188·8	193·2
40°	—	221·2	—	232·1	—	126·3 (?)	—	229·3

Tabelle 16. $\frac{\Delta l}{\Delta c}$ in Kaliumbromidlösungen.

	$^1/_{10}$ norm.	$^1/_4$ norm.	$^1/_2$ norm.	$^1/_1$ norm.
15°	0·08	46·6	59·8	64·3
20°	15·8	56·9	70·1	73·6
30°	50·9	83·3	97·5	101·7
40°	122·5	144·4	136·8 (?)	155·1

Tabelle 17. $\frac{\Delta l}{\Delta c}$ in Kaliumjodidlösungen.

	$^1/_{10}$ norm.	$^1/_4$ norm.	$^1/_2$ norm.
15°	—	7·5	2·0 (?)
20°	—	11·9	11·3
30°	—	21·8	20·3
40°	29·0	36·7	40·3

Auch die von TAMMANN behauptete[1]) Proportionalität zwischen λ und $\frac{\Delta K}{n}$ für verschiedene Salze wird nicht bestätigt. In der Tabelle 18 findet man unter $\bar{\lambda} \cdot 10^4$ die Mittelwerte von λ für die betreffenden Temperaturen, wie sie aus den Tabellen 6, 7 und 8 folgen, unter λ (Mittel) den Mittelwert aus $\bar{\lambda}$ für ein bestimmtes Salz, unter $\frac{\Delta K}{n}$ die Binnendruckerhöhung pro Mol gelösten Salzes, und zwar für Natrium-

Tabelle 18. $\frac{\lambda n}{\Delta K} \cdot 10^4$ für verschiedene Salze.

	$10^4 \cdot \bar{\lambda}$				$10^4 \cdot \lambda$ (Mittel)	$\frac{\Delta K}{n}$	$\frac{\lambda n}{\Delta K} \cdot 10^4$
	15°	20°	30°	40°			
NaCl	1381	1741	1889	1963	1743	600	2·9
KBr	695	833	1066	1338	983	571	1·7
KJ	105	226	338	420	272	714	0·4

[1]) G. TAMMANN, loc. cit., S. 28 bis 29.

chlorid den von Tammann selbst für diese Rechnung benutzten Wert, für Kaliumbromid und Kaliumjodid die aus $\frac{\Delta K}{m}$ (Tammanns Tabellen in „Über die Beziehungen usw." auf S. 72 entnommen) von uns berechneten.

Offenbar ist die Grösse $\frac{\lambda n}{\Delta K} \cdot 10^4$ keineswegs konstant und ihre Änderungen übersteigen bei weitem alle möglichen Versuchsfehler und Unsicherheiten in der Wahl von $\frac{\Delta K}{n}$. Es ist ein deutlicher Einfluss der individuellen Eigenschaften des verwendeten Salzes auf die ganze Erscheinung der Aussalzung nicht zu verkennen, was keineswegs zur Annahme passt, es handle sich hier bloss um den Einfluss des Binnendruckes.

Schlussbetrachtungen.

Unsere Bestimmungen der Löslichkeit von Äthylacetat in Wasser und Salzlösungen zeigen, dass Tammanns Aussalzungstheorie in diesem Falle von den Tatsachen keineswegs bestätigt wird. Wir halten dies für keinen Zufall. Vielmehr scheinen uns die Grundannahmen dieser Theorie, besonders die Ausgangsgleichung $l = \gamma c$, höchst fraglich. Nimmt man nämlich sogar mit Tammann an, dass „die Löslichkeit l eines Nichtelektrolyten durch die Molekülart I des Wassers proportional ihrer Konzentration c erhöht wird[1]", so folgt hieraus nicht $l = \gamma c$, sondern $l = L + \gamma c$, wo L die Löslichkeit in eismolekülefreiem Wasser bedeutet. Bei höheren Temperaturen (über 60°), wo c verschwindend klein wird, ist $l = L$. Aus Stetigkeitsgründen kann aber dann L auch bei niederen Temperaturen schwerlich verschwinden. Jedenfalls aber müsste sowohl L als γ [„partielle Löslichkeit" im Sinne von Lewis und Randall[2])] von der Temperatur abhängen. Dann aber kann man selbst vom Standpunkt Tammanns nicht mehr behaupten, dass $\frac{\Delta l}{\Delta c} = \gamma$ von der Temperatur unabhängig sein muss.

Wir sind der Meinung, dass die höchst komplizierten Erscheinungen der Löslichkeitsänderungen durch Salzzusätze (nicht immer Herabsetzung der Löslichkeit, vgl. oben über Kaliumjodid) auf eine so einfache Weise, wie es Tammann versucht, überhaupt gar nicht

---

[1]) G. Tammann, loc. cit., S. 25. [2]) Gilbert Newton Lewis und Merle Randall, Thermodynamik, Kap. IV. Wien 1927.

zu erklären sind, und dies um so mehr, als durch die bekannten Arbeiten von DEBYE[1]), seiner Schüler und anderer Forscher schon ein Weg gebahnt zu sein scheint, der eine einheitliche Auffassung sowohl der Löslichkeitsverhältnisse, als einer ganzen Reihe anderer Eigenschaften von Elektrolytlösungen ermöglicht.

Keineswegs soll aber dadurch selbstverständlich die Bedeutung verneint werden, die dem Polymerisationsgrad des Wassers und seinen Änderungen durch Zusätze oder dem Binnendruck für die Auffassung wässeriger Lösungen zukommt.

Anhang.

Gelegentlich vorliegender Untersuchung beschäftigten wir uns auch mit der Frage, ob nicht bei der Aussalzung von Äthylacetat sich etwas ähnliches wie der Antagonismus[2]) der Ionen bei der Fällung von Kolloiden beobachten liesse, da ja letztere im gewissen Sinne ebenfalls als Aussalzung aufgefasst werden darf[3]). Unsere allerdings wenig ausgedehnten und noch nicht abgeschlossenen Versuchsreihen mit Mischungen von Natrium- und Calciumchlorid schlugen aber fehl, da keine die Versuchsfehler deutlich überschreitenden Abweichungen von der Additivität festzustellen waren[4]).

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Löslichkeit von Äthylacetat in Wasser und $^1/_{10}$- bis $^1/_1$ norm. Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid nach der Methode von ALEXEJEW bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

2. In allen genannten Lösungsmitteln wird die Löslichkeit durch Parabeln dargestellt. Sie hat ein Minimum in der Gegend von 50° bis 60° C.

3. Die gewonnenen Löslichkeitsdaten wurden für die Prüfung von TAMMANNS Theorie der Aussalzung verwendet.

4. Zu dem Zwecke wurde die molekulare Löslichkeitserniedrigung $\lambda = \frac{\lg l_0 - \lg l}{n}$ berechnet. Sie erwies sich von der Konzentration stark abhängig, was TAMMANNS Theorie widerspricht.

---

[1]) DEBYE, Physikal. Ztschr. **1924** ff. Besonders Z. physikal. Chem. **130**, 56. 1927. [2]) Vgl. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 634. 1923. [3]) Vgl. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 788. 1923. [4]) Ähnlicher Schluss bei GLASSTONE, Chem. Ztrblt. **1927**, I, 3051.

5. Die ausgesprochene Temperaturabhängigkeit von λ beweist, dass die Lösungswärme von Äthylacetat in Wasser durch Salzzusatz geändert wird.

6. Es wurde nach TAMMANNS Vorgang $\frac{\Delta l}{\Delta c}$ berechnet mit dem Resultat, dass auch diese Grösse, seiner Theorie zuwider, temperatur- und konzentrationsabhängig ist.

7. Schliesslich wurde der durchschnittliche Wert von $\frac{\lambda n}{\Delta K} \cdot 10^4$ für die drei untersuchten Salze berechnet. Entgegen TAMMANNS Theorie ist er für alle drei Salze stark verschieden.

8. Aus allem Gesagten folgt, dass TAMMANNS Theorie im untersuchten Falle sich nicht bestätigt.

9. Verfasser sind der Meinung, dass die sehr komplizierten Erscheinungen der Löslichkeitsänderungen von Nichtelektrolyten durch Salzzusatz keineswegs auf solche einfache Weise, wie es TAMMANN versucht, zu erklären sind, desto mehr, da seine Grundannahmen sehr fraglich erscheinen.

10. Anhangsweise berichten Verfasser über ihre Versuche betreffend die Aussalzung durch zwei verschiedene gleichzeitig anwesende Salze. Es ergab sich Additivität der Wirkungen.

Saratow, 28. März 1929.

Untersuchungen im kritischen Gebiet. III.

Energiemessungen mittels Joule-Effektes.

Von

K. Bennewitz und N. Andreewa.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 3. 29.)

Für die Stoffe Ar, N_2, O_2, CO_2 und CH_4 werden die kritischen Isothermen im Energie-Dichte-Diagramm experimentell ermittelt, wozu zwei Methoden ausgearbeitet werden. Hieraus ergeben sich Schlüsse auf die Rotationsenergie, die Zustandsgleichung, den kritischen Punkt in energetischer Beziehung, die Häufungswärme und die Assoziationswärme. Von obigen Gasen zeigt sich CO_2 am kritischen Punkt merklich assoziiert.

A. Experimenteller Teil.

1. Einleitung.

Für eine zukünftige Theorie der Flüssigkeiten ist die Kenntnis des Energieverlaufs am kritischen Punkt von Bedeutung. Um ihn experimentell zu bestimmen, könnte man von der spezifischen Wärme ausgehen; da jedoch erfahrungsgemäss die Messung der spezifischen Wärmen am kritischen Punkt auf Schwierigkeiten stösst und nur zu ungefähren Werten führt, scheint es vorteilhafter zu sein, direkte Energiemessungen mit Hilfe des isothermen Joule-Effekts durchzuführen.

Es war nicht vorauszusehen, wie weit reproduzierbare Werte erzielt werden könnten, insofern, als es nicht feststand, ob der energetische Zustand am kritischen Punkt überhaupt durch die Zustandsgrössen völlig definiert ist. Die Versuche, die zwar prinzipiell einfach, in der Durchführung aber ziemlich schwierig waren, erbrachten den Beweis, dass diese Methode zur Messung der Energie im kritischen Gebiet wesentlich genauer ist, als die Verwendung spezifischer Wärmen.

Man hat solche Bestimmungen auch[1]) auf anderem Wege durchgeführt, nämlich durch den adiabatischen Joule-Thomson-Effekt; hierzu hat man jedoch noch die Benutzung von C_p nötig, die eben vermieden werden soll.

Der isotherme Joule-Effekt besteht im wesentlichen aus folgendem irreversiblem Vorgang: man verschliesst ein Gas in einem

[1]) F. Pollitzer, Lehrbuch der Physik, Müller-Pouillet. 1927.

Gefäss, bringt es in ein Calorimeter hinreichender Wärmekapazität und lässt es durch eine Drosselstelle ins Vakuum so expandieren, dass es das Calorimeter mit dessen Temperatur und unter hinreichend kleinen Druck (ideal) verlässt.

Entspräche die Gasfüllung den Bedingungen eines idealen Gases, so würde im Calorimeter eine Temperaturänderung im Betrage der aussen geleisteten Arbeit auftreten. Die darüber hinaus auftretende Abkühlung realer Gase bedeutet eben den JOULE-Effekt.

Ist die Wärmekapazität (C) des Calorimeters genügend gross, so tritt bei dem Ausströmungsvorgang eine nur geringe Temperaturerniedrigung $\varDelta T$ ein, d. h. wir haben in erster Näherung einen isothermen Vorgang vor uns. Um die Energiedifferenz des End- und Anfangszustands ($U_2 - U_1$) zu erhalten, hat man von dem Wärmeeffekt $C \cdot \varDelta T$ die nach aussen geleistete Arbeit (A) abzuziehen. Um diese Grösse zu ermitteln, stellen wir folgende Überlegung an. Da die Drosselstelle im Innern des Calorimeters liegt, liefert der eigentliche Drosseleffekt hierzu keinen Beitrag. Tritt nun nach Herstellung des Temperaturgleichgewichts das Gas unter dem konstanten kleinen Druck p_2 aus dem Calorimeter, so könnten wir mit einem Mol Gas, das nunmehr als ideal zu betrachten ist, eine Arbeit $p_2 V = R T$ gewinnen, gleichgültig, wie gross p_2 ist. Es ist demnach gleich, ob die Expansion in ein Vakuum oder ein Gefäss stattfindet, das sich allmählich bis zu dem Druck p_2 füllt, solange p_2 nur hinreichend klein ist.

Die gesuchte Energiedifferenz ($U_2 - U_1$) ist also gleich

$$U_2 - U_1 = C \cdot \varDelta T - R T \tag{1}$$

pro Mol. Um U_1 selbst zu erhalten, kann man die Gleichung

$$U_2 = U_0 + \int_0^T C_v \cdot dT \tag{2}$$

benutzen, und die Grösse U_0 als die Energie des am Nullpunkt unendlich expandierten Gases normieren.

Zur Untersuchung sollte also die Grösse $\varDelta U = U_2 - U_1$ bzw. $\varDelta u = u_2 - u_1$ (pro Gramm) als Funktion der Dichte δ kommen, da Isothermen dieser Art im kritischen Gebiet aus bekannten Zustandsgleichungen nur sehr unsicher gewonnen werden können, andererseits aus ihnen wertvolle Erkenntnisse zu erwarten sind.

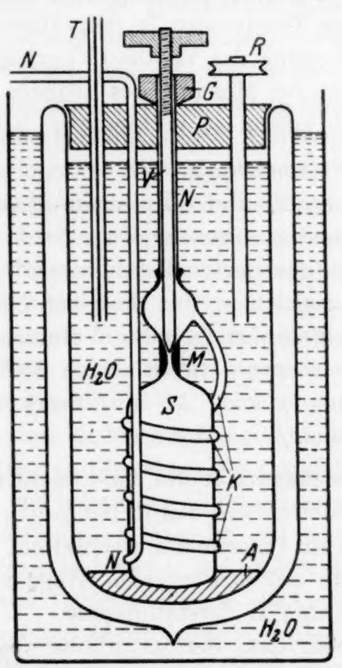
Zur Messung gelangten O_2, N_2, CH_4, CO_2 und Ar bei der jeweiligen kritischen Temperatur. Wenn an Stelle dieser bisweilen eine um ein weniges höhere Temperatur benutzt wurde, geschah das aus

der Besorgnis heraus, dass bei Unterschreitung von T_k das Eingehen der stark ansteigenden Verdampfungswärme das Resultat erheblich fälschen müsste. Andererseits kann ein geringes Überschreiten von T_k offenbar nur einen kleinen Fehler hervorrufen.

Es folgt zuerst eine Beschreibung der Apparaturen (Fig. 1 bis 4), welche für tiefe (O_2, N_2, CH_4) und höhere (CO_2) Temperaturen verschieden durchgebildet waren.

2. I. Calorimeter.

Die Messung bei Kohlensäure war wegen der bequem zu erreichenden kritischen Temperatur (CO_2, T_k: 31·3° C) sehr einfach. Der Apparat ist einem von Rudge[1]) benutzten nachgebildet und be-



A Aluminiumblock
G Gewindeflansch
K Kupferrohr
N Neusilberrohr
P Paraffinierter Korken
R Rührer
S Stahlzylinder
T Thermometer
V Ventilnadel
M Messingzwischenstück

Fig. 1. Calorimeter I.

steht (Fig. 1) aus einem Stahlzylinder (*S*) von etwa 9 cm³ Inhalt. An dem Zylinder ist oben durch ein Messingzwischenstück (*M*) ein Neusilberrohr (*N*) hindurchgeführt, welches den Gewindeflansch (*G*) für die stählerne Ventilnadel (*V*) trägt. Durch die Nadel *V* kann das

[1]) W. A. Douglas Rudge, Philos. Mag. (6) 18, 159. 1909.

Gefäss (S) ganz oder bis auf eine fein regulierbare Öffnung bei (M) verschlossen werden. Auf diese Weise wurde der Drosseleffekt zum Teil schon hier erreicht. Von (M) aus wird das expandierende Gas durch ein zum Teil flach gedrücktes Kupferrohr (K) um den Stahlzylinder (S) herum und schliesslich nach aussen hin abgeleitet. Der letzte Teil des Rohres war so weit, dass die Expansion bereits vorher beendet war, so dass das Gas nunmehr die Temperatur des Calorimeters annehmen konnte. Die Zwischenräume zwischen Rohr und Stahlgefäss waren mit WOODschem Metall ausgegossen, um die Wärmeleitung zu erhöhen. Das ganze System stand in einem mit Wasser gefüllten DEWAR-Gefäss, das durch eine Korkplatte (P) bedeckt wurde. Die Temperatur wurde durch ein geeichtes BECKMANN-Thermometer (T) gemessen. Für gleichmässige Temperatur in dem DEWAR-Gefäss sorgte ein Rührer (R). Die Bedienung des Ventils (V) erfolgte durch zwei Schraubenschlüssel, die nur im Moment des Öffnens angelegt wurden, um Wärmeleitung nach aussen zu verhindern.

3. Die Volumeichung.

Das Calorimeter wurde evakuiert und über einem Hahn an ein kleines Eichgefäss und Hg-Manometer angeschlossen. Nach Ablesung von Druck, Temperatur und dem korrigierten Volumen wird der Hahn geöffnet und nach Temperaturausgleich werden dieselben Grössen ermittelt. Hieraus folgt ohne weiteres das gesuchte Volumen.

Zweitens wurde das Volumen noch direkt durch Füllung mit flüssiger Kohlensäure und Wägung geeicht. Als Mittelwert ergab sich aus einer Reihe Messungen: 8·84 cm³.

4. Bestimmung der Wärmekapazität des Calorimeters.

Die Wärmekapazität des Calorimeters wurde bei jedem Versuch bestimmt, da die Wassermengen im Calorimeter wechselten. Die Bestimmung der Kapazität geschah auf elektrischem Wege mit Hilfe einer im Wasserbad untergebrachten Widerstandsspule.

Es wurde dabei so verfahren, dass der natürliche absteigende Gang durch einen Ruhestrom i_0 ($i_0 \cdot e_0$) nach Möglichkeit kompensiert wurde. Ausserdem wurde eine kleine Korrektur wegen des durch das Voltmeter fliessenden Stromes angebracht. Die Kapazität wird nach der Gleichung:

$$C = \frac{\left(ie - i_0 e_0 - \frac{e^2 - e_0^2}{W_0}\right) z \cdot 0{\cdot}2389}{\Delta T} \text{ (cal)}$$

bestimmt (W_0 = Voltmeterwiderstand, z = Zeit).

5. Ausführung der Versuche.

Die Gasfüllung geschah auf folgende Weise: das Calorimeter wurde einerseits an die Kohlensäurebombe angeschlossen und andererseits durch ein mit einem Schmelzventil versehenes Kupferrohr mit der Pumpe verbunden. Zunächst wurde das ganze System evakuiert, dann einige Male mit CO_2 ausgespült, das Ventil verschlossen, das Calorimeter in Eis gebracht und das Gas ins Calorimeter strömen gelassen. Das Ventil enthielt WOODsche Legierung, die bei Erhitzung nach Wunsch Abschluss oder Durchlass erlaubte.

Darauf wurde das Calorimeter abgelötet, getrocknet, genau gewogen und eingebaut. Zum Versuch wurde durch den Ruhestrom die Temperatur auf die gewünschte Höhe (etwa 0·01° oberhalb der kritischen) gebracht und nahezu konstant gehalten. Das Ventil wurde dann soweit geöffnet, dass das Gas in etwa 40 Sekunden ins Freie strömte. Nach höchstens 4 Minuten ist ein linearer Gang wieder erreicht. Darauf fand die Eichung statt. Schliesslich wurde wieder gewogen.

Um die ganze Kurve rechts und links vom kritischen Punkt aufnehmen zu können, musste die Menge des Gases variiert werden. Um das zu erreichen, liess man nach der Füllung eine gewisse Menge Gas abströmen. Die Versuchsergebnisse werden weiter unten in der Tabelle 2 angegeben.

Diese erste Methode hat sich bei Kohlensäure gut bewährt; für andere tiefer siedende Gase musste jedoch eine andere Einrichtung getroffen werden.

Statt wie bisher die Menge des verwandten Gases durch Wägung zu ermitteln, wurde sie bei den folgenden Versuchen durch Einströmenlassen in ein bekanntes Volumen und Druckmessung bestimmt. Dies geschah teils in der Absicht, die verwandten Gase (Edelgase) wieder zu gewinnen und durch eine Kohleabsorptionsmethode[1]) dem Calorimeter unter höherem Druck wieder zuzuführen.

Abgesehen davon hätte sich eine Wägung hier kaum durchführen lassen. Weiter musste das Calorimeter mit einem geeigneten Thermostaten verbunden werden, was zu einer völlig neuen Konstruktion in Anlehnung an Apparaturen von F. SIMON führte.

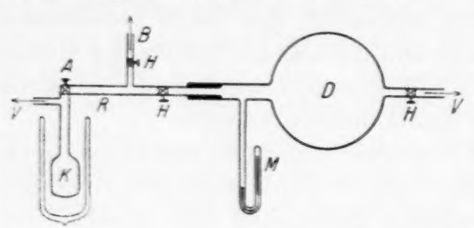
Schliesslich wurde die Temperaturmessung mit Widerstandsthermometer in der Brückenschaltung ausgeführt. Als Kühlmittel diente flüssige Luft.

---

[1]) F. SIMON und FRIEDA KIPPERT, Z. physikal. Chem. **135**, Heft 3/4.

6. II. Calorimeter.

Der wichtigste Bestandteil der ganzen Apparatur (Fig. 2), das Calorimeter (Fig. 3), besteht aus folgenden drei Hauptteilen: dem Innenkörper, dem zum Temperaturausgleich dienenden Mittelkörper und dem das ganze umhüllenden Mantel.



A Expansionsventil
B zur Bombe
D Glasballon
H Absperrhähne
M Manometer
R Kupferrohr
V zum Vakuum
K Calorimeter

Fig. 2. II. Apparatur.

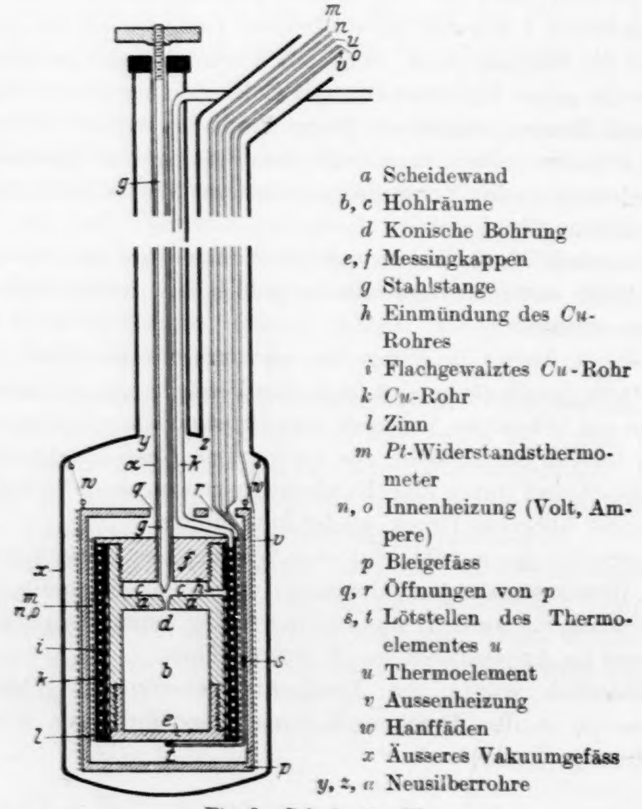


Fig. 3. Calorimeter II.

Der Innenkörper, das eigentliche Calorimeter, besteht aus einem mittels einer durchbohrten Scheidewand (*a*) in zwei Hohlräume (*b*) und (*c*) geteilten Messingzylinder von 0·5 cm Wandstärke. Die Höhe des ganzen Messingzylinders beträgt 6·7 cm bei 2·6 cm äusserem Durchmesser. Die die beiden Hohlräume trennende Scheidewand (*a*) ist in der Mitte durchbohrt. Die konische Bohrung (*d*) hat am unteren, nach dem Hohlraum (*b*) gerichteten Ende, einen Durchmesser von 0·18 cm und am oberen Ende 0·3 cm.

Der Messingzylinder ist an beiden Enden durch mit Gewinde versehene Messingkappen (*e*) und (*f*) verschlossen und ausserdem mit Zinn verlötet. Die obere Kappe (*f*) trägt in der Mitte eine Öffnung, durch welche die am unteren Ende konische Stahlstange (*g*) geführt wird.

Die Stahlstange (*g*) dient als Ventil und reicht mit dem konischen Ende bis in die Bohrung (*d*) der Scheidewand (*a*).

Der Messingzylinder ist von einem kupfernen Rohrsystem umgeben, das bei (*h*) in den Hohlraum (*c*) mündet. Das gesamte Kupferrohr ist 308 cm lang. Das an die Drosselung (*h*) weich angelötete Ende ist auf eine Strecke von 108 cm flach gewalzt (*i*) und in 17 Windungen um den Messingzylinder gelegt. Das letzte Ende des Kupferrohres (*k*) (200 cm lang und 0·2 cm Durchmesser) ist unverändert in 22 Windungen um das flach gewalzte Rohrsystem gelegt. Es endigt in einem nach oben geführten Stutzen.

Das gesamte Kupfersystem ist zur Verbesserung des Temperaturausgleichs mit Zinn (*l*) vergossen.

Um diesen Körper ist die durch eine gehärtete Bakelitpapierschicht isolierte Platindrahtwicklung (800 cm lang und 0·05 cm Durchmesser) 440 Ω (*m*), welche zur Temperaturmessung dient, gelegt. Über dieser befindet sich die von ihr durch eine gehärtete Bakelitpapierschicht getrennte, aus zwei Lagen bestehende Heizwicklung (*n*) und (*o*) aus Konstantandraht von insgesamt 22 Ω Widerstand mit für Strom- und Spannungsmessung gesonderten Zuleitungen (*n*) und (*o*).

Dies ganze Innensystem ist von dem Bleigefäss (*p*) (Wandstärke 0·3 cm) frei umgeben. Dieser Zwischenkörper dient zum Temperaturausgleich. Die obere Verschlussklappe des Gefässes hat zwei Öffnungen (*q*) und (*r*). An der Wand des Bleigefässes befindet sich bei (*s*) die eine Lötstelle eines Thermoelements (*u*), dessen andere bei (*t*) am Innenkörper anliegt.

Auf der Aussenseite des Bleigefässes (p) ist mit Bakelit isoliert eine Konstantanheizwicklung (v) angebracht. Das Bleigefäss (p) ist mit in Bakelitfirnis getränktem und gehärtetem Hanffädchen (w) an dem Vakuumgefäss aufgehängt.

Das äussere Vakuumgefäss (x) endlich ist aus Messing gedrückt. Der Boden ist angelötet. Wandstärke 0·5 cm. Auf dem Deckel des Vakuumgefässes befinden sich zwei Öffnungen, welche in zwei Neusilberröhren (y) und (z) übergehen. Durch das Rohr (z) gehen sämtliche mit Bougie-Röhren isolierten Drähte. Durch das Rohr (y) ist das an dem Verschlussstück (f) des Messingzylinders befestigte Neusilberrohr (a), das den Innenkörper trägt, und das Neusilberrohr (k) geführt.

Das Neusilberrohr (a) dient zur Führung des Stahlstabes (g), welcher die Bohrung (d) verschliesst. Das weite Neusilberrohr endigt in einer dreifach durchbohrten Messingkappe.

Durch die mittlere Bohrung ist das Neusilberrohr (a) und durch eine seitliche das Kupferrohr (k) geführt. An der dritten Bohrung ist ein zum Evakuieren des Vakuumgefässes dienender Rohrstutzen angelötet.

Am oberen Ende des Neusilberrohrs (a) befindet sich das Ventilgewinde (nicht gezeichnet) mit Lederdichtung. Das Neusilberrohr (z), durch welches die isolierten Drähte geführt sind, ist oben zur Abdichtung mit Picein ausgegossen.

Später wurde noch eine Vorrichtung an dem Calorimeter angebracht, welche dazu diente, den durch den aus der flüssigen Luft herausragenden Kopf des Calorimeters entstehenden Kälteverlust zu eliminieren. Die Vorrichtung bestand aus einem oben an dem Calorimeterrohr (y) befestigten Kupferrohr, in welchem ein Stahlstab verschiebbar angeordnet war. Der Stahlstab tauchte in die flüssige Luft ein und ermöglichte den gewünschten Temperaturausgleich.

7. Eichung des *Pt*-Thermometers.

Die Eichung des Widerstandsthermometers wurde für Temperaturen über und unter 0° gesondert durchgeführt. Für $t > 0°$ (CO_2) genügt es vollkommen, die Konstanten des allgemeinen Ansatzes

$$Wt = W_0(1 + \gamma t + \beta t^2)$$

mit Hilfe der in Landolt-Börnstein, Ziffer 198 gegebenen Widerstandsverhältnisse reinen Platins bei 100° und 200° zu ermitteln, wobei

gefunden wurde: $\gamma = 0{\cdot}003978$, $\beta = -5{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$. Für W_0 wurde gefunden: $W_0 = 403{\cdot}09\ \Omega$.

Die Eichung für $t < 0°$ erfolgte indirekt mit Hilfe der NERNSTschen α-Regel[1]). Da eine direkte Temperatureinstellung des im Calorimeter eingebauten Widerstandsdrahtes infolge Ableitung durch herausragende Teile nicht genau genug ausgefallen wäre, wurde eine Hilfsspirale aus gleichem Material auf ihren α-Wert untersucht. Es ergaben sich folgende Werte, wobei als Fixpunkt Sauerstoff verwandt wurde: Für $t = 0°$: $W_0 = 128{\cdot}95$, für $t = -183{\cdot}3°$: $W_t = 34{\cdot}98$; also $\frac{Wt}{W_0} = 0{\cdot}27127$, während nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Ziffer 197, das Verhältnis $\frac{Wt}{W_0}$ (rein) $= 0{\cdot}24494$ sein sollte.

Aus der Formel:

$$\alpha = \frac{\frac{Wt}{W_0} - \frac{Wt}{W_0}(\text{rein})}{1 - \frac{Wt}{W_0}(\text{rein})}$$

folgt

$$\alpha = 0{\cdot}035,$$

ein Wert, der sich durch Messungen an CO_2-Äther und am Schmelzpunkt des Quecksilbers hinreichend bestätigte.

Somit liess sich für jedes beliebige t das dazugehörige W_t unter Benutzung der Tabelle von LANDOLT-BÖRNSTEIN, Ziffer 197, berechnen aus

$$Wt = W_0 \left[\frac{Wt}{W_0}(\text{rein}) \cdot (1 - \alpha) + \alpha\right].$$

Überdies wurde der Widerstand der Zuleitungsdrähte berücksichtigt.

8. Die Heizung.

Der Heizstrom für die Innenheizung wurde von einer Batterie (8 bis 10 Volt) geliefert. Die Energiemessung erfolgte durch ein Amperemeter und Voltamperemeter von Siemens & Halske. Die Heizwicklung diente zur Eichung und nebenher zum Aufheizen des Innern des Calorimeters.

Die Aussenheizung (v) auf dem Zwischenkörper wurde mit 110 Volt auf die gewünschte Temperatur gebracht — ebenso wie der Innenkörper —. Der Temperaturausgleich beider wurde durch das Thermoelement mit Nullinstrument bestimmt. Kleine Wärmeströme durch

---

[1]) Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. 1911, 9. März.

die Neusilberröhre und dadurch bewirkte Gänge des Calorimeters konnten durch geschickte Regulierung der Aussenheizung ausgeglichen werden.

9. Temperaturmessung und Eichung.

Die Temperaturmessung geschah in der WHEATSTONEschen Brückenschaltung mit Spiegelgalvanometer (Siemens & Halske). Die vier Brückenzweige wurden von zwei festen Widerständen zu 1000 und 100 Ω, einem Kurbelrheostaten (Ruhstrat, Göttingen) und dem *Pt*-Widerstandsdraht gebildet. Bei dieser Brückenanordnung entsprach eine Änderung von $1\ \Omega = 0{\cdot}61933°$. Eine Änderung von 0·01% des Widerstands machte sich noch deutlich bemerkbar.

Die Ausführung einer Temperaturmessung, Eichung und eines Versuchs geschah folgendermassen. Zuerst wurde das ganze Innensystem evakuiert und dann das Calorimeter in einen mit flüssiger Luft gefüllten Thermostaten gebracht. Um einen schnellen Temperaturausgleich zu erreichen, wurde nun das Vakuumgefäss des Calorimeters mit Wasserstoff gefüllt. Da meistens die Versuchstemperaturen über derjenigen der flüssigen Luft lagen, wurde, um die Versuchstemperaturen zu erreichen, die Innen- und Aussenheizung angestellt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde die Innenheizung ganz ausgeschaltet und die Versuchstemperatur mit Hilfe der Aussenheizung aufrecht erhalten. Der Temperaturausgleich trat gewöhnlich nach 4 Stunden ein.

10. Die Volumeichung des Systems.

Die Bestimmung der Masse des verwandten Gases geschah volumetrisch. Vom Expansionsventil (*A*) aus (Fig. 2) strömte das Gas durch das Kupferrohr (*R*) und ein Absperrventil (*H*) in einen Glasballon (*D*), der mit einem Manometer kommunizierte. An dem Kupferrohr (*R*) befand sich ausserdem ein verschliessbarer Ansatz, der zur Bombe führte. An dem Glasballon (*D*) befand sich ein Stutzen zum Evakuieren.

Es war somit zur Berechnung der ausgeströmten Gasmenge das gesamte Innenvolumen des Systems zu bestimmen. Dabei ist zu bedenken, dass mit wechselndem Druck auch das Volumen infolge der variablen Höhe des Quecksilbermeniskus im Barometer sich verändert. Es wurde deshalb so verfahren, dass das Volumen bei abgesperrtem Calorimeter nur bis zu einer Marke oberhalb des Meniscus des Baro-

meters bestimmt und der jeweilige Leerraum oberhalb des Meniscus dazugezählt wurde.

Die besprochene Korrektur liess sich direkt in Drucken Zentimeter Quecksilber angeben und führte zum Ergebnis:

$$5186{\cdot}0 + \frac{1}{2}\, 0{\cdot}50\, p\, (\mathrm{cm}^3)\ (p \text{ in cm } Hg).$$

11. Bestimmung der Wärmekapazität des Calorimeters.

Die Wärmekapazität des Calorimeters wurde in der oben angegebenen Weise bestimmt und nach der Formel:

$$C = \frac{e \cdot i \cdot z \cdot 0{,}2389\, \beta}{\Delta W_{\varepsilon i}}$$

berechnet, worin $\beta = \frac{dW}{dT}$ die Änderung des Voltmeterwiderstands mit der Temperatur $= 1{\cdot}615$ und $\Delta W_{\varepsilon i} =$ die Änderung des Eichwiderstands bedeutet.

Auf diese Weise wurden 19 Punkte in dem Temperaturbereich zwischen 95° und 305° abs. aufgenommen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Kapazität des II. Calorimeters.

T	cal
95·7	24·7
98·5	25·1
101·7	25·4
103·8	25·5
105·8	25·8
127·5	28·5
129·1	28·5
155·4	31·3
157·2	31·6
159·0	31·4
178·8	33·2
180·5	33·3
190·2	34·1
294·0	38·6
295·0	38·8
304·5	38·8

Zur Füllung des Thermostaten wurden nacheinander flüssige Luft, Kohlensäureschnee mit Äther, Eis und Wasser verwendet. Die Zeit wurde anfangs mit der Stoppuhr und später durch einen verbesserten Quecksilberstromschlüssel[1]) gemessen. Die Ausflusszeit des Queck-

[1]) Bennewitz und Wendroth, Z. physikal. Chem. **125**, 111. 1927. Bennewitz und Krauss, Diss. Berlin 1929.

silbers betrug 68·94 sec. Bei jedem späteren Versuch wurde die Kapazität nochmals gemessen, wobei sich gute Übereinstimmung mit der graphischen Darstellung der Werte ergab. Die Kapazitätskurve verlief so, wie es auf Grund der verwendeten Materialien zu erwarten war.

12. Versuchsergebnisse.

Zu den zuerst ausgeführten Versuchen mit Sauerstoff wurde Bombensauerstoff von 99·9% Sauerstoff und elektrolytisch dargestellter Sauerstoff verwendet. Aus später zu erörternden Gründen konnte letztere nur für Versuche, bei denen geringere Dichten benötigt wurden, Verwendung finden.

Der durch Zersetzung von 33%iger Kalilauge mit Nickelelektroden hergestellte Sauerstoff wurde zur Reinigung und Trocknung über Palladiumasbest und Chlorcalcium geleitet und in den vorher evakuierten Glasballon (*D*) (Fig. 2) eingefüllt. Nach seiner Füllung wurde er in ein mit flüssiger Luft gekühltes Kohleabsorptionsgefäss, welches sich an Stelle der später verwendeten Bombe (*B*) befand, übergeführt. Von dem Absorptionsgefäss wurde der Sauerstoff darauf bei Zimmertemperatur und infolgedessen unter ziemlich hohem Druck in das gekühlte Calorimeter übergeführt.

Infolge der Kapillare kann man nur dann bequem grössere Mengen Gas in das Calorimeter bringen, wenn der äussere Druck bis zur völligen Füllung des Calorimeters höher als der kritische Druck des Sauerstoffs ist. Da das nicht der Fall war, wurde diese Methode nur für kleine δ verwandt und im übrigen Bombensauerstoff verwendet.

Ein Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Das evakuierte System wurde zur Verdrängung der Luft mehrere Male mit Sauerstoff ausgespült und das Calorimeter mit flüssiger Luft abgekühlt. Mit Hilfe der Innen- und Aussenheizung wurde ungefähr die kritische Temperatur des Sauerstoffs hergestellt und das Calorimeter mit Sauerstoff bis zum gewünschten Druck aufgefüllt. Es wurde der Temperaturausgleich abgewartet, die Innenheizung abgestellt und die Aussenheizung auf das erforderliche Mass reduziert. Zum Versuch wurde das Calorimeterventil geöffnet und langsam das Gas ins Vakuum oder gegen geringen Druck expandieren gelassen. Vor und nach der Expansion wurden Temperatur und Druck im Gefäss *D* bestimmt. Der Gang vor und nach dem Versuch war infolge des Drosselventils etwas grösser, als bei Messungen der spezifischen Wärme in ähnlichen Apparaten, aber immer kleiner als 0·1° pro Minute.

Die Versuche mit Argon[1]), Stickstoff, Methan und Kohlensäure wurden in derselben Weise angestellt.

Diese wurden Bomben entnommen, um über den nötigen Druck zu verfügen. Eine Reinigung unterblieb infolgedessen, zumal sich bei O_2 herausgestellt hatte, dass geringe Mengen von Verunreinigungen bei Versuchen dieser Art keinen merkenswerten Einfluss haben, im Gegensatz zu kritischen Versuchen mit Beobachtung der Meniscusbildung, wo Spuren bereits störend sind.

Tabelle 2.

m	δ	$\frac{Q}{m}$	$\frac{Q}{m}-\frac{RT_k}{M}$	$\frac{\delta}{\delta_k}$	$\left(\frac{Q}{m}-\frac{RT_k}{M}\right):\frac{3}{2}\frac{RT_k}{M}$
O_2; $M = 32{\cdot}00$. $T_k = 154{\cdot}38\,(-118{\cdot}8^\circ)$; $p_k = 49{\cdot}71$; $\delta_k = 0{\cdot}430$; $\frac{3}{2}\frac{RT_k}{M} = 14{\cdot}37$.					
1·587	0·1845	20·55	10·97	0·429	0·763
2·053	0·2386	23·89	14·31	0·555	0·998
3·404	0·3956	30·20	20·62	0·920	1·480
4·517	0·5250	35·35	25·77	1·221	1·794
5·127	0·5959	37·12	27·54	1·385	1·918
5·218	0·6064	37·35	27·77	1·410	1·933
N_2; $M = 28{\cdot}00$. $T_k = 126{\cdot}07\,(-147{\cdot}1^\circ)$; $p_k = 33{\cdot}49$; $\delta_k = 0{\cdot}311$; $\frac{3}{2}\frac{RT_k}{M} = 13{\cdot}41$.					
[0·555	0·0645	15·2	6·3	0·207	0·470]
0·589	0·0684	14·34	5·40	0·220	0·403
2·738	0·3182	30·55	21·61	1·023	1·611
3·198	0·3718	31·80	22·86	1·196	1·705
3·393	0·3916	32·96	24·12	1·259	1·797
3·409	0·3963	33·60	24·66	1·274	1·839
3·995	0·4643	36·04	27·10	1·493	2·020
4·205	0·4885	37·80	28·86	1·571	2·152
4·752	0·5523	39·35	30·41	1·776	2·268
CH_4; $M = 16{\cdot}03$. $T_k = 190{\cdot}7\,(-82{\cdot}5^\circ)$; $p_k = 45{\cdot}7$; $\delta_k = 0{\cdot}162$; $\frac{3}{2}\frac{RT_k}{M} = 35{\cdot}42$.					
0·653	0·0759	52·08	28·46	0·469	0·804
1·530	0·1777	81·89	58·27	1·097	1·645
1·608	0·1869	85·05	61·43	1·154	1·735
1·724	0·2000	87·4	63·8	1·235	1·801
1·897	0·2205	92·6	69·0	1·361	1·949
2·217	0·2577	100·6	77·0	1·580	2·174
2·460	0·2859	107·6	84·0	1·765	2·370
2·714	0·3154	116·3	92·7	1·948	2·618

[1]) Das Argon wurde uns durch Herrn Dr. Pollitzer von der Linde A.-G. zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier unseren ergebenen Dank aussprechen wollen.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

m	δ	$\frac{Q}{m}$	$\frac{Q}{m} - \frac{RT_k}{M}$	$\frac{\delta}{\delta_k}$	$\left(\frac{Q}{m} - \frac{RT_k}{M}\right) : \frac{3}{2}\frac{RT_k}{M}$
Ar; $M = 39{\cdot}9$.					
$T_k = 150{\cdot}76\ (-122{\cdot}44°)$; $p_k = 48{\cdot}0$; $\delta_k = 0{\cdot}5308$; $\frac{3}{2}\frac{RT_k}{M} = 11{\cdot}25$.					
1·083	0·1258	12·23	4·73	0·2371	0·421
1·210	0·1406	12·48	4·98	0·2649	0·443
1·431	0·1664	14·57	7·07	0·3134	0·629
1·460	0·1697	14·20	6·70	0·3198	0·596
2·295	0·2668	18·19	10·69	0·5033	0·951
6·235	0·7246	29·32	21·82	1·3652	1·941
CO_2; $M = 44{\cdot}00$.					
$T_k = 304{\cdot}5\ (31{\cdot}3°)$; $p_k = 72{\cdot}92$; $\delta_k = 0{\cdot}464$; $\frac{3}{2}\frac{RT_k}{M} = 20{\cdot}61$.					
*1·732	0·196	34·80	21·05	0·422	1·021
*3·620	0·410	49·36	35·61	0·884	1·728
3·832	0·445	47·81	35·07	0·960	1·703
4·108	0·477	51·86	38·12	1·033	1·853
*5·032	0·569	56·50	42·75	1·226	2·074
*5·620	0·635	60·12	46·37	1·369	2·250

Die mit * versehenen Werte werden mit Calorimeter I gemessen und sind die zuverlässigeren.

Die Versuchsergebnisse (für CO_2 auch die mit dem I. Calorimeter gewonnenen) sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Hierin bedeutet m die Gasmasse, δ ihre Dichte vor der Expansion, $\frac{Q}{m}$ der auf das Gramm bezogene Wärmeeffekt, $\frac{Q}{m} - \frac{RT_k}{M}$ der nach Abzug der äusseren Arbeit verbleibende Joule-Effekt pro Gramm. Des weiteren wird noch angegeben: Die reduzierte Dichte $\frac{\delta}{\delta_k}$, sowie der reduzierte Joule-Effekt. Letzterer wurde durch Division des eigentlichen Effekts durch $\frac{3}{2}\frac{RT_k}{M}$ gewonnen. Die Begründung gerade dieses Ausdrucks erfolgt später. Jedenfalls ist klar, dass die Energie des völlig expandierten Gases nur durch T_k gekennzeichnet ist.

Sämtliche reduzierten Grössen sind in Fig. 4 vereinigt. Es zeigt sich, dass die Werte der Gase Ar, O_2, N_2 und CH_4 auf einer einzigen Kurve liegen, also dem Theorem der übereinstimmenden Zustände gehorchen. Die CO_2-Kurve liegt aber zweifellos oberhalb dieser.

Bezüglich eventueller Korrekturen der Werte sei folgendes bemerkt.

1. Wie schon erwähnt, erfolgte der Beginn des Ausströmens immer einige Zehntel Grade oberhalb T_k, um sicher zu sein, keine wahre Verdampfungswärme mitzumessen. Eine Kontrolle zeigte, dass selbst Überschreitung um 2° keine, die Messgenauigkeit übertreffende, Änderung des Effekts ergab, geringe Unterschreitung aber zu erheblicher Vergrösserung des Effekts führte.

2. Da die Expansion nicht in das Vakuum, sondern in einen geschlossenen Ballon erfolgt, wobei der Gegendruck auf einen endlichen Betrag (< 1 Atm.) steigt, könnte eine weitere Expansion noch einen

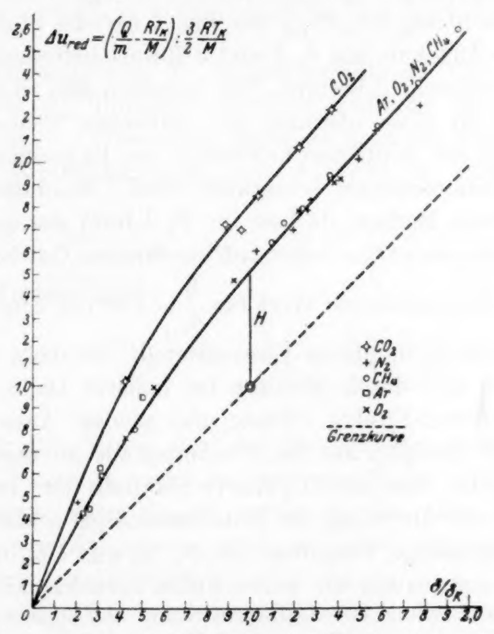


Fig. 4. Reduzierter Joule-Effekt bei T_k als Funktion der reduzierten Dichte.

restlichen Joule-Effekt hervorrufen. Dieser lässt sich hinreichend aus der van der Waalsschen Gleichung berechnen und beträgt in allen Fällen weniger als $2^0/_{00}$.

3. Bei der Expansion kühlt sich das Calorimeter um einige (maximal 8) Grade ab. Der gemessene Wärmeeffekt ist also gegenüber dem isothermen Effekt etwas zu klein, da das Gas mit einer zu tiefen Temperatur ausströmt. Indessen konnten wir eine diesbezügliche Korrektur nicht anbringen; sie liess sich auf maximal 2%, meistens viel weniger, schätzen, wenn die Ausströmungszeit grösser als 30 Sekunden war.

B. Theoretischer Teil.

1. Rotationsenergie.

Der JOULE-Effekt $\varDelta u = \frac{Q}{m} - \frac{RT_k}{M}$ stellt allgemein den Überschuss der Energie des Endgases $u_{\delta=0}$ über den des Ausgangsgases u_δ dar (bei gleicher Temperatur T_k). Setzen wir die potentielle Energie bei der Dichte O gleich 0, so enthält $\varDelta u$ die (negativ genommene) potentielle Energie des Ausgangsgases; überdies könnte aber noch eine Änderung der kinetischen, insbesondere der Rotationsenergie, darinstecken. Nun lehrt die Koinzidenz der $\varDelta u_{\mathrm{red}}$ auf Fig. 4 für die Stoffe Ar, O_2, N_2 und CH_4, also Moleküle mit 0, 2 und 3 Rotationsfreiheitsgraden, dass für sie kein Unterschied besteht. Wir kommen also zu dem wichtigen Schluss, dass für Gase oberhalb der kritischen Temperatur bis zu Dichten, gleich der doppelten kritischen, bei Expansion keine Änderung der Rotationsenergie bemerkbar wird. Besonders bemerkenswert ist das beim Methan, da hier für $T_k = 190{\cdot}7$ der quantenmässige Abfall der Rotationswärme bereits im verdünnten Gas begonnen hat[1]). Ob der etwas herausfallende Wert für $\frac{\delta}{\delta_k} = 1{\cdot}95$ ein Anzeichen für den stärkeren Abfall im dichteren Gase darstellt, ist nicht sicher; jedenfalls liesse sich dies durch Messung bei höherer Dichte prüfen. Die Messung des JOULE-Effekts vermag also gewisse Aussagen über die Verteilung der Energien auf die Freiheitsgrade zu machen.

Die Tatsache, dass die CO_2-Kurve oberhalb der „normalen“ verläuft (Fig. 4), mit Änderung der Rotationsenergie erklären zu wollen, würde das andersartige Verhalten von O_2, N_2 und CH_4 unverständlich machen. Hierauf werden wir weiter unten zurückkommen.

2. Zustandsgleichung.

Für eine Verfeinerung der bestehenden Zustandsgleichungen, bzw. zu ihrer Prüfung, bedeutet die experimentelle Bestimmung von $\varDelta u - \delta$-Isothermen eine wesentliche Bereicherung. Die charakteristischen Abweichungen haben im kritischen Gebiet ihr Extremum; gerade deshalb werden thermodynamische Interpretationen der gewöhnlichen $f(p, T, v) = 0$-Darstellungen sehr unbestimmt. Es könnte sogar der Fall sein, dass diese Unbestimmbarkeit nicht so sehr im unzureichenden Experimentalwert zu suchen ist, sondern prinzipieller

1) GIACOMINI, Philos. Mag. (6) 50, 146. 1925.

Art ist. Z. B. könnte das Volumen am kritischen Punkt undefinierbar sein, wie es schon mehrfach vermerkt wurde[1]). Nach unseren Ergebnissen scheint die energetische Messung hiervon frei zu sein. Auf diesen Punkt soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

Die Gleichung von VAN DER WAALS liefert aus:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \tag{1}$$

bekanntlich das Resultat:

$$U_{v=\infty} - U_{v=0} = \Delta U = \frac{a}{v} = \frac{a}{M}\,\delta$$

pro Mol, unabhängig von T. Dieser geradlinige Verlauf trifft nun nach Fig. 4 für T_k durchaus nicht zu, vielmehr ist die Isotherme deutlich gekrümmt. Wesentlich günstiger liegt der Vergleich mit der empirischen Zustandsgleichung von A. WOHL in ihrer allgemeinen Form:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^m (v-b)\,v} + \frac{c}{T^n v^3} \tag{2}$$

mit $n > m$. Hieraus folgt:

$$\Delta U = \frac{(m+1)\,a}{T^m b} \ln \frac{1}{1-\frac{b}{\delta}} - \frac{(n+1)\,c\,\delta^2}{2\,T^n \cdot M^2}. \tag{3}$$

Das stellt eine Kurve dar, die der gefundenen wesentlich nahe kommt, sobald man m und n in passender Weise wählt. Da aber m und n von WOHL nach Bedarf gesetzt werden, ohne dass eine diesbezügliche Vorschrift gegeben wird, ist eine zwingende Berechnung der T_k-Isotherme nicht möglich.

Man kann nun das empirische Material dadurch erweitern, dass man eine weitere Isotherme für hohes T aus guten p, T, v-Daten ermittelt. Ist nämlich T wesentlich grösser als T_k, so fallen die obigen Bedenken gegen eine derartige Auswertung fort, da die verschiedenen benötigten partiellen Differentialquotienten hier gut bestimmbar sind.

Eine solche Rechnung haben wir für CO_2 an Hand der AMAGATschen Daten bei $T = 471$ ($T_k = 304{\cdot}5$) durchgeführt, im wesentlichen auf graphischem Wege und mit peinlichster Interpolation. In Fig. 5 ist diese (punktierte) Isotherme der direkt gemessenen kritischen Isotherme gegenübergestellt. Man sieht, wie sich mit zunehmender Tem-

[1]) NERNST, Theoretische Chemie, 11. bis 14. Aufl., S. 75 bis 76.

peratur die Kurve streckt und zugleich flacher verläuft. Ein solches Verhalten wird übrigens auch von der WOHLschen Gleichung, wenigstens qualitativ, gefordert; quantitativ versagt sie insofern, als sie für $T \to \infty$ das ΔU gegen O gehen lässt. Das aber ist nicht gut möglich, wie wir sehen werden. Vielmehr hat es den Anschein, als ob sich die Isotherme mit wachsendem T einer endlichen[1]) Grenzgeraden nähert, die für die Dichte δ_k den Wert $\Delta u_k = \frac{3}{2} \frac{R T_k}{M}$ besitzt. Diese Behauptung

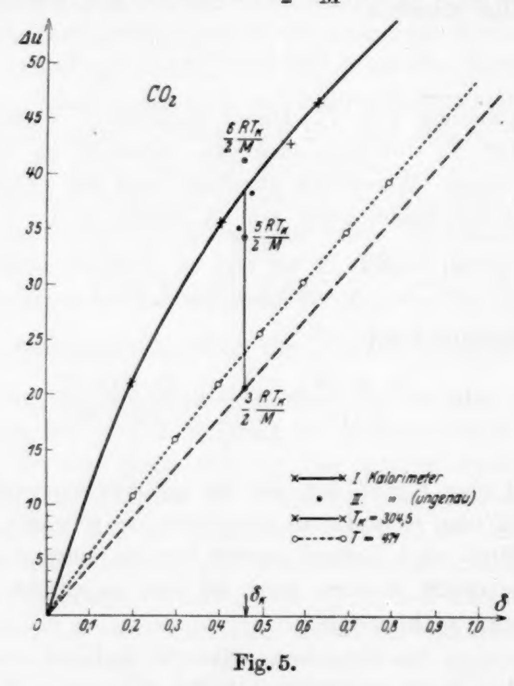


Fig. 5.

wäre freilich erst noch experimentell zu erhärten, was in Aussicht genommen ist. Schon jetzt lässt sich aber eine merkwürdige Folgerung für die VAN DER WAALSsche Gleichung daraus ziehen. Die so festgelegte Grenzgerade stellt nämlich die aus letzterer nach

$$\Delta u = \frac{a}{MV} = \frac{a\,\delta}{M^2} \text{ (cal/Gramm)} \tag{4}$$

erhaltene JOULE-Wärme dar. Dieser Umstand, auf den anscheinend

---

[1]) Dies entspricht auch der DEBYEschen Auffassung vom Zustandekommen der VAN DER WAALSschen Kräfte durch Polarisation.

bisher nicht hingewiesen wurde, und der immer dann eintritt, wenn der kritische Koeffizient $f = 3{\cdot}56$ ist, ergibt sich folgendermassen: Die tabellierten Werte für a (z. B. LANDOLT-BÖRNSTEIN) sind (auf wahres Volumen umgerechnet) erhalten aus:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_k^2}{M\, p_k\, V_k} \text{ (Gramm).} \tag{5}$$

Führen wir hier nun den erfahrungsgemäss für normale Stoffe gültigen kritischen Koeffizienten

$$f = \frac{R T_k}{p_k V_k} = 3{\cdot}56 \tag{6}$$

ein, so erhalten wir:

$$\varDelta u_k = 3{\cdot}56 \cdot \frac{27}{64} \cdot \frac{R T_k}{M} = \frac{3}{2} \frac{R T_k}{M}. \tag{7}$$

D. h. aber: die Gerade [Gleichung (4)] geht für δ_k durch den Wert $\frac{3}{2}\frac{R T_k}{M}$. Aus diesem Grunde haben wir letzteren auch der Reduktion von $\varDelta u$ zugrunde gelegt (siehe den hervorgehobenen Punkt auf der Grenzgeraden der Fig. 4).

Es ist zu betonen, dass die Gleichungen (4) und (5) nur für Temperaturen $T \gg T_k$ Bedeutung haben; für tiefere versagen sie. Damit hängt aufs engste die bekannte Diskrepanz des theoretischen Koeffizienten $f = 2{\cdot}67$ gegenüber dem richtigen Wert der Gleichung (6) zusammen. Man erkennt nun auch den Grund dafür. Die VAN DER WAALSsche Gleichung ist ohne Rücksicht auf die Schwarmbildung abgeleitet worden; dies trifft nur zu bei hinreichend hohen Temperaturen; für solche aber sollte sie [in der Form Gleichung (4)] zutreffen. Nur dürfen wir nicht erwarten, dass sie auch ein richtiges f liefert, da dieses ja bei T_k gewonnen wird. Damit scheint sich diese Unklarheit vollständig zu lösen.

Nachdem durch unsere Versuche gezeigt ist, dass für normale Stoffe die reduzierte $\varDelta u - \delta$-Kurve für T_k universell ist, bliebe noch die Prüfung ihrer Temperaturabhängigkeit, d. h. ihres Übergangs in die Grenzgerade zu ermitteln. Es steht zu erwarten, dass auch hierbei das Theorem der übereinstimmenden Zustände weitgehend erfüllt ist. Dann aber wären alle Daten für die Aufstellung einer in weiten Grenzen gültigen empirischen Zustandsgleichung gegeben, die einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den jetzt bekannten darstellte. Mit diesem Programm sind wir zur Zeit beschäftigt.

3. Der kritische Punkt in energetischer Beziehung.

Die letzten Beobachtungen über die Grenzkurve lassen sich noch von einer anderen Seite beleuchten, die den eigentlichen Ausgangspunkt der Arbeit bildete. Wir beschränken uns hier auf eine kurze Darstellung, da wir später in anderem Zusammenhang darauf zurückzukommen gedenken.

Die schärfste Definition eines Gases als Aggregatzustand ist wohl die: ein homogenes Gebilde ist dann als Gas anzusprechen, wenn es bei arbeitsloser, adiabatischer Expansion von v_1 gegen v_∞ von einem

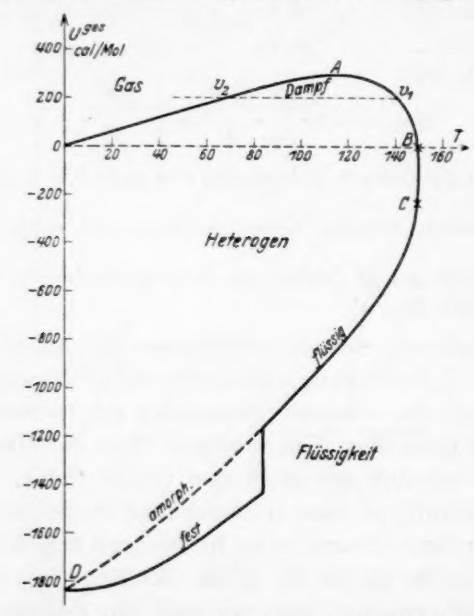


Fig. 6. Gesamtenergie-Temperaturkurve der gesättigten Zustände (Argon).

endlichen $v_2 \geqq v_1$ ab homogen wird oder bleibt[1]). Betrachten wir hierzu die Sättigungskurve eines einatomigen Stoffes (Argon) im Energie-Temperaturdiagramm (Fig. 6).

Jede Expansion obiger Art ($U = \text{const}$) führt auf einer Horizontalen von rechts nach links. Befinden wir uns auf dem Ast OA, so verbleibt der Weg dauernd in der homogenen Gasphase; sind wir auf dem Ast AB, etwa bei v_1, so wird bei der Expansion zuerst ein hetero-

[1]) Ob diese Definition für sehr stark komprimierte Gase zutrifft, bedarf noch einer Untersuchung.

genes Gebiet durchlaufen und erst bei v_2 gelangen wir wieder in homogenes Gebiet. Beide Fälle sprechen wir phasentheoretisch als „Gas“ an. Anders läge das für einen Punkt des Abschnitts BD, etwa C; hier verlassen wir das heterogene Gebiet nicht mehr. Wenn wir überhaupt zwischen Gas und Flüssigkeit unterscheiden wollen (und das ist phasentheoretisch notwendig), können wir diese Grenze scheinbar nur im Punkt B willkürlos ansetzen. Indessen stossen wir hier auf eine Schwierigkeit. Wir sind vorstellungsgemäss gewohnt, den kritischen Zustand als Grenzzustand der homogenen Gasphase zu betrachten. Danach sollten wir erwarten, dass B (Fig. 6) den kritischen Punkt bedeutet. Das hiesse also, dass die Gesamtenergie $U_k^{\text{ges}} = 0$ wäre. Nun ist aber für ein einatomiges Gas:

$$U_k^{\text{ges}} = \frac{3}{2} R T_k - \varDelta U_k \cdot \tag{8}$$

Nach Fig. 4 finden wir für $\varDelta U_k = 1{\cdot}52 \cdot \frac{3}{2} R T_k \sim \frac{9}{4} R T_k$, also

$$U_k^{\text{ges}} = -\frac{3}{4} R T_k \cdot \tag{9}$$

Danach liegt der kritische Punkt tatsächlich im negativen Gebiet der Energie, etwa bei C.

Dass es sich hierbei nicht um blosse Begriffsfestlegungen handelt, sehen wir am besten, wenn wir den kritischen Zustand modellmässig, also molekulartheoretisch, betrachten.

Wir gehen von einem Zweikörpersystem aus, in dem ein Kraftgesetz der Form $\frac{1}{r^2}$ herrscht (z. B. Gravitation). Der „kondensierte Zustand“ entspricht bei diesem Modell den „Ellipsenbahnen“, der „gasförmige“ den Hyperbelbahnen. Die Grenze dieser beiden Zustände ist durch die Parabel, bzw. durch den Energiewert Null gekennzeichnet; ihr entspricht der „kritische Punkt“ unseres Modells, der also durch $U_k^{\text{ges}} = 0$, wie oben, beschrieben wird. Nun möge die Kraft zwischen den beiden Körpern eine ganz beliebige Form haben, mit der Massgabe, dass sie für grösser werdendes r (Abstand) einmal einen Wert r' erreicht, von dem ab sie dauernd negativ, also Anziehungskraft ist. Damit haben wir das allgemeinste Kraftgesetz, das zwischen Molekülen herrschen kann, umrissen. Die Bahngleichung eines solchen Systems ist nun wesentlich komplizierter geworden und das Kriterium $U_k^{\text{ges}} = 0$ gilt hier nicht ohne weiteres. Die Analyse

einer solchen Zentralbewegung liefert folgendes Resultat: Solange $U^{ges} < 0$ ist, verläuft die Bahn im Endlichen (kondensierter Zustand); ist $U^{ges} > U'$, wo U' eine positive mit der Flächenkonstante der Bewegung zusammenhängende Grösse sein soll, so verläuft die Bahn ins Unendliche (Gaszustand). Liegt endlich U^{ges} im Gebiet $0 < U^{ges} < U'$, so zerfällt die Bahn in zwei (oder mehr) getrennte Äste, deren einer ins Unendliche reicht, während der (oder die) anderen endlich sind; zwischen diesen Ästen verlaufen verbotene Zonen. Mithin wird unser ungestörtes Zweikörpersystem zwar bei $U^{ges} > U'$ sicher „dissipiert" (gasförmig) sein, im Intervall $0 < U^{ges} < U'$ aber unter Umständen trotz positiver Energie noch stabil kondensiert sein. Lassen wir Störungen zu, etwa durch die Hinzunahme weiterer Moleküle, d. h. gehen wir zum Vielkörperproblem über, so ist zu erwarten, dass zu gewissen Zeiten die Bahn des betrachteten Aufpunktes derart deformieren wird, dass die vorerst getrennten Äste zusammenfliessen. Dann aber ist die Möglichkeit einer Dissipation gegeben. Wir kommen zu dem Schluss, dass im Vielkörpersystem obiges Zwischengebiet ($U' \rightarrow 0$) sich auf 0 zusammenzieht, so dass wir nun ganz allgemein als Kriterium für den „kritischen Punkt", d. h. den Beginn vollständiger Dissipation, die Gleichung $U_k^{ges} = 0$ ansetzen dürfen. Damit sind wir zu dem gleichen Schluss gelangt, denuns die Begriffsfestsetzungen an Fig. 6 lehrten.

Wir sind aber jetzt imstande, die Bedeutung unseres davon abweichenden Befundes, dass nämlich tatsächlich $U_k^{ges} < 0$ ist, molekülmässig zu erkennen. Unser Vielkörpersystem besitzt naturgemäss Häufungsstellen im Sinne des BOLTZMANNschen e-Satzes, d. h. Stellen mit Energiedefekt, die am Punkt $U^{ges} = 0$ keineswegs verschwinden, sondern durch Lockerstellen, d. h. Stellen mit Energieüberschuss, kompensiert werden. Diese Häufungsstellen machen sich bekanntlich im kritischen Gebiet durch Schwankungserscheinungen besonders bemerkbar. Sie würden, rein statistisch betrachtet, unser obiges Resultat $U_k^{ges} = 0$ in nichts abändern, da sie in obiger Betrachtung implizit berücksichtigt sind. Beachten wir aber, dass solche Häufungsstellen als kondensierte Partikeln angesprochen werden können, die als Ganzes wie Einzelmoleküle zu behandeln sind, so ergibt sich die Möglichkeit, unser System in Einzelgebilde dissipieren zu lassen, die nun Moleküle oder Konglomerate von solchen sein können. Mit anderen Worten: Eine Dissipation dieser Art könnte, makroskopisch betrachtet, schon dann einsetzen, wenn der Energiedefekt der Konglomerate noch nicht

durch Energieüberschüsse der Lockerstellen gedeckt ist. So aber scheint die Sache in Wirklichkeit zu liegen.

Hieraus ergeben sich nun wesentliche Gesichtspunkte. Da diese angenommenen Konglomerate als „Flüssigkeitspartikeln" anzusprechen sind, so kämen wir vorerst zu der Folgerung, dass der experimentelle kritische Punkt (etwa aus dem Verschwinden des Meniscus erschlossen) in Wirklichkeit dem heterogenen Gebiet angehört. Das würde indessen phasentheoretisch nicht haltbar sein. Zum Begriff der Phase gehört jedoch die Bedingung, dass ihre Menge für das Gleichgewicht belanglos ist und ohne Änderung für das System als zusammenhängend gedacht werden kann. Das ist hier nun nicht der Fall, insofern wir es nicht ohne weiteres in der Hand haben, die vorhandenen Konglomerate zu einer zusammenhängenden Phase zu vereinigen. Wir dürfen zum besseren Verständnis etwa denken an im Gase suspendierte Tröpfchen beschränkter Grösse, deren Oberflächenspannung nicht zum Zusammenfluss mehrerer führt. Dass eine solche Vorstellung berechtigt ist, zeigen Arbeiten von VOLMER und L. FARKAS[1]), in denen die „charakteristische" Grösse dieser Tröpfchen behandelt wird. An Stelle der Interpretation des kritischen Zustands als heterogen tritt diejenige als „Lösung in sich selbst". Diese Auffassung deckt sich vollkommen mit der Vermutung, die bereits vor längerem von NERNST[2]) aufgestellt wurde, der den flachen Verlauf des Verbindungsstückes zwischen Gas und Flüssigkeit im Dichte-Temperaturdiagramm durch eine Gerade ersetzt wissen will. Neben den gewöhnlichen kritischen Punkt, als veranlasst durch die „charakteristische Tröpfchengrösse", tritt der energetische kritische Punkt, als Übergangspunkt der „Lösung in sich selbst", in das reine Gas. Beide Punkte haben gleichen Druck und Temperatur; damit versagt aber die bisher sicherste Definition des kritischen Punktes, nämlich die Forderungen $\frac{dp}{dv}=0$ und $\frac{dp^2}{dv^2}=0$. Diese legen vielmehr ein ganzes Gebiet statt nur e i n e s Punktes fest.

Denken wir uns einen Stoff beim gewöhnlichen kritischen Punkt und erhitzen ihn bei konstanter Dichte δ_k gegen lim $_\infty T$, so verwandelt sich die „Lösung" in ein Gas maximaler Entropie; dabei steigt seine potentielle Energie vom Wert $-\frac{9}{4}RT_k$ auf $-\frac{3}{2}RT_k$, entsprechend

[1]) L. FARKAS, Z. physikal. Chem. **125**, 236. 1927. [2]) NERNST, Theoretische Chemie, loc. cit.

unseren obigen, aus dem Experiment gezogenen Schlüssen. Dieser Energiezuwachs soll als Häufungswärme bezeichnet werden und ist in Fig. 4 als die Gerade H eingetragen.

4. Assoziation.

Während die Δu_{red} der „normalen" Stoffe Ar, O_2, N_2 und CH_4 innerhalb der Messfehler auf einer Kurve liegen, fallen die von CO_2 zweifellos heraus. Das Theorem der übereinstimmenden Zustände scheint also, was den Joule-Effekt betrifft, hier nicht erfüllt zu sein. Zur Erklärung dieses Verhaltens könnte man das Vorhandensein eines schwachen Dipolmoments beim CO_2 heranziehen. Dieses beträgt[1]) für CO_2: $0{\cdot}142 \cdot (10^{-18}$ elektr. Einh.), während diejenigen typischer Dipolträger Momente von der Grössenordnung 1 bis 2 (10^{-18} elektr. Einh.) besitzen. So hat z. B. SO_2: 1·60 bis 1·87; HCl: 1·04 bis 2·15. Der Einfluss solcher Dipole ist von Keesom[2]) und Debye[3]) behandelt worden; als Resultat ergibt sich, dass die Dipolwirkung auf die potentielle Energie proportional der vierten Potenz der Momente steigt. Vergleicht man daraufhin das elektrische Moment der CO_2 mit denjenigen ausgesprochener Dipolgase, so sieht man, dass es bestenfalls $^1/_{10}$ dieser ausmacht, somit in seiner Wirkung auf die potentielle Energie nur $^1/_{10000}$. Da nun bei wahren Dipolgasen diese Wirkung von der Grössenordnung der Joule-Wärme selber sein dürfte, ist der durch das Moment des CO_2 hervorgerufene Effekt wohl völlig zu vernachlässigen.

Es war nun immerhin denkbar, dass bei CO_2 eine, wenn auch geringe, wahre Assoziation vorliegt. Deutungsversuche in diesem Sinne sind mehrfach[4]) unternommen worden; besonders Drucker und Schames haben Ansätze in diesem Sinne durchgeführt. Eine ausführliche Behandlung der Frage liegt jedoch bisher noch nicht vor, jedenfalls nicht in der Art, dass sie zur quantitativen Prüfung unserer Resultate geeignet wäre.

Da wir vermuteten, dass eine solche Assoziation durchaus im Bereich der Möglichkeit liege, wurde dieser Frage eine eingehende Be-

[1]) Handbuch der Physik **12**, 548. [2]) W. H. Keesom, Physikal. Ztschr. **22**, 129, 643. 1921. **23**, 225. 1922. [3]) Debye, Physikal. Ztschr. **21**, 178. 1920. **22**, 302. 1921. [4]) K. Drucker, Z. physikal. Chem. **68**, 616. 1910. L. Schames, Physikal. Ztschr. **14**, 1176. 1913. Ann. Phys. (4) **38**, 830. 1912. **39**, 887. 1912. P. Bogdan, Z. physikal. Chem. **57**, 349. 1907. K. v. Jüptner, Z. physikal. Chem. **63**, 579. 1908. **64**, 709. 1908. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. I, S. 728ff. 1928. C. Wagner, Z. Elektrochem. **31**, 308. 1925.

handlung zu teil, wobei wir uns allerdings auf gewisse Vereinfachungen beschränken mussten.

Die Loslösung der Assoziationsenergie von der oben behandelten Häufungsenergie der Schwarmbildung ist nicht einfach durchzuführen. Wir sahen uns deshalb gezwungen, von dieser anfangs keine Notiz zu nehmen. Wie man sieht, handelte es sich bei der Gegenüberstellung dieser beiden Energiearten um eine ganz ähnliche Frage, wie sie in der Theorie der Elektrolyte neuerdings von Debye und Hückel behandelt worden ist. Auch dort stösst eine Entscheidung zwischen Assoziation und Schwarmbildung auf grosse Schwierigkeiten.

Der Gedankengang ist folgender[1]): Wir betrachten unser Gas als ein Gemisch von einfachen und Doppelmolekülen, für die wir das Massenwirkungsgesetz als gültig annehmen. Das Gemisch soll der Gleichung von van der Waals für binäre Gemische gehorchen, also keine Häufungsenergie der Schwarmbildung besitzen. Wir erhalten so eine Beziehung für Δu als Funktion von δ, in der als Konstanten die van der Waalsschen Grössen a_1, a_{12} und a_2, ferner die Gleichgewichtskonstante K_c und schliesslich die Assoziationsenergie $-U_2$ auftreten. Diese Beziehung können wir nun in reduzierter Form auf unsere Kurven der Fig. 4 beim kritischen Punkt anwenden, woraus sich die Konstanten ergeben. Die Prüfung der Berechtigung unserer Assoziationshypothese erfolgt dann so, dass einmal die erhaltene Gleichung unsere ganze Kurve glatt wiedergeben muss, andererseits die erhaltenen Konstanten, die ja eine physikalische Bedeutung besitzen, mögliche Werte annehmen müssen.

Hierbei zeigt sich nun folgendes: Nicht nur die CO_2-Kurve, sondern auch die Kurve der „normalen" Gase lässt sich durch die theoretische Kurve ausgezeichnet wiedergeben, wobei im allgemeinen mögliche Werte der Konstanten resultieren, bis auf die Grösse a_{12}, die sich infolge des Rechenverfahrens (Differenz grosser Werte) nicht eindeutig bestimmen lässt. Diese Wiedergabemöglichkeit liegt weniger in der grossen Zahl der zur Verfügung stehenden Konstanten, als bereits in dem Habitus der Gleichung. Trotz dieses Befundes wäre es natürlich völlig verfehlt, unseren „normalen" Gasen eine Assoziation zuschreiben zu wollen. Wir ersehen aber eins daraus, dass nämlich die bei diesen Gasen zweifellos vorhandene Häufungsenergie sich in ihrer Wirkung auf die energetische Zustandsgleichung kaum von einer

[1]) Die Durchführung der Rechnung erfolgt im nächsten Abschnitt.

Assoziationsenergie unterscheiden lässt. Auch auf die Interpretation der CO_2-Kurve liesse sich dieses Argument anwenden. Indessen lehrt die Statistik, dass die reine (nicht individuelle) Häufungsenergie dem Theorem der übereinstimmenden Zustände gehorchen muss. Somit scheint es am rationellsten zu sein, den Überschuss der CO_2-Kurve über die „Normalkurve" als veranlasst anzusehen durch ihr individuelles Verhalten und weiterhin dieses als Assoziation anzusprechen. So aufgefasst ist die Assoziation als „übernormale Häufung" anzusehen, die letzten Endes einen engeren Zusammentritt der Moleküle über die VAN DER WAALSsche Kraft hinaus bedeutet. Ob dabei wirklich ein Doppelmolekül $(CO_2)_2$ oder gar C_2O_4 entsteht, muss offen bleiben.

Um unsere Theorie, die ja von einer häufungsfreien Grundgleichung ausging, nach diesen Betrachtungen auf unsere CO_2-Kurve anwenden zu können, müssen wir von den Δu den Häufungsteil der Energie abziehen, d. h. die Ordinate zwischen der Normal- und der Grenzkurve; dann lässt sich der Rest nach der Assoziationshypothese berechnen. Wir haben eine solche Rechnung durchgeführt und erhalten für die Assoziationsenergie der Doppelmoleküle: $U_a = -8765$ cal/Mol $(CO_2)_2$, für den Dissoziationsgrad am kritischen Punkt: $\alpha = 93\%$. Würde man den ganzen Überschuss der CO_2-Kurve über die Grenzkurve als von Assoziation herrührend betrachten, so erhielte man ein U_a von fast genau gleicher Grösse, während α auf $\sim 75\%$ sänke.

Die Interpretation dieses Befundes ist einfach: tatsächlich sind 7% assoziiert, die restlichen $(93 - 75)\% = 18\%$ sind in Form von Schwärmen vorhanden. Die mittlere Energie eines Schwarmes aber ist von der Grösse der Assoziationsenergie eines Doppelmoleküls (oder etwas kleiner). Aus einem solchen Schwarm kann also (im Mittel) leicht einmal ein Doppelmolekül werden unter Zurücklassung einer Molekülschar mittlerer Dichte.

Diese ganzen Folgerungen stützen sich im wesentlichen auf das Theorem der übereinstimmenden Zustände, dass ja auch sonst als Assoziationskriterium vielfach herangezogen wurde. Dass der kritische Koeffizient des CO_2 sich wesentlich normal verhält, mag darauf zurückzuführen sein, dass die Assoziation am kritischen Punkt nur relativ klein ist (7%). Die Methode des JOULE-Effekts scheint hier empfindlicher zu sein. Vergleichen wir den Wert $U_a = -8765$ cal/Mol $(CO_2)_2$ mit dem des NO_2, $U_a = -12500$ bis -12900 cal/Mol N_2O_4 [1]),

[1]) NERNST, Theoretische Chemie, 11. bis 15. Aufl., S. 746 und 747.

so finden wir eine ähnliche Grössenordnung. Es wäre nun von Interesse, eine Messung des NO_2 nach der gleichen Methode durchzuführen, wodurch sich eine Bestätigung unserer Auffassung gewinnen liesse. Ein solcher Versuch ist in Vorbereitung, wegen der chemischen Wirkung des NO_2 in unserem Apparat jedoch nicht ohne weiteres durchführbar.

5. Durchführung der Assoziationstheorie.

Es seien x Mole eines Gases und gleichzeitig y Mole eines zweiten Gases im Volumen v; dann gibt die binäre Gleichung von VAN DER WAALS für die potentielle Energie:

$$-x^2 \frac{a_1}{v} - 2xy \frac{a_{12}}{v} - y^2 \frac{a_2}{v}.$$

Dabei bezieht sich a_1 auf die einfachen Moleküle (erstes Gas), a_2 auf die Doppelmoleküle (zweites Gas), die im Dissoziationsgleichgewicht stehen sollen. In Summa sei (bei völliger Dissoziation) 1 Mol einfaches Gas vorhanden. Dann ist $x = \alpha$ und $y = \frac{1-\alpha}{2}$. Weiter betrage die Assoziationsenergie pro 1 Mol assoziierten Gases U_a. Von dieser kommt dem Gemisch noch der Teil $\frac{1-\alpha}{2} U_a$ zu. Die gesamte potentielle Energie beträgt also:

$$U = -\alpha \frac{a_1}{v} - \alpha(1-\alpha)\frac{a_{12}}{v} - \frac{(1-\alpha)^2}{4}\frac{a_2}{v} + \frac{1-\alpha}{2} U_a. \tag{1}$$

Für den Dissoziationsgrad α liefert das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{Kc}{4 n_0} v, \tag{2}$$

wo $n_0 = \frac{1}{2}$, da $^1/_2$ Mol assoziiertes Gas vorhanden ist.

Für $v = \infty$ wird (wegen $\alpha = 1$): $U_\infty = 0$; der JOULE-Effekt ΔU, der ja nach oben gleich $U_\infty - U$ ist, wird also

$$\Delta U = -U. \tag{3}$$

Führen wir (2) und (3) in (1) ein, so erhalten wir nach kurzer Rechnung:

$$\begin{aligned} \Delta U = \frac{a_2}{4M}\delta - \frac{AK}{2} - \frac{(A-B)}{2} K \sqrt{1 + \frac{8\delta}{KM}} \\ - \frac{BK^2M}{8} \cdot \frac{1}{\delta}\left[\sqrt{1 + \frac{8\delta}{KM}} - 1\right], \end{aligned} \tag{4}$$

worin
$$A = a_1 - \frac{3}{2}a_{12} + \frac{1}{2}a_2 - \frac{U_a}{K},$$
$$B = a_1 - a_{12} + \frac{1}{4}a_2 - \frac{U_a}{K}$$
und
$$v = \frac{M}{\delta}$$
gesetzt wurde.

Gleichung (4) stellt den gesuchten Zusammenhang zwischen dem JOULE-Effekt ΔU und der Dichte δ dar.

Die Ermittlung der Konstanten aus der gefundenen Kurve erfolgt etwas mühsam auf folgendem Wege:

Durch Einführung von $y = \frac{8\delta}{KM}$ in (4) ergibt sich:

$$\left(\frac{M\Delta U}{4\delta} - \frac{a_2}{16}\right) y = A(1 - \sqrt{1+y}) + B\left[\quad 1 - \sqrt{1+y}) + 1\right]. \tag{5}$$

Wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{M\Delta U}{4\delta} - \frac{a_2}{16} &= P \\ \frac{2}{y}(1 - \sqrt{1+y}) + 1 &= Q \\ 1 - \sqrt{1+y} &= R. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Dann wird (5):
$$A = \frac{Py - QR}{R} + B. \tag{7}$$

Aus der empirischen Kurve werden drei Wertepaare ausgewertet; diesen entsprechen je drei Werte $\delta_1\,\delta_2\,\delta_3$, $y_1\,y_2\,y_3$, $P_1\,P_2\,P_3$, $Q_1\,Q_2\,Q_3$ und $R_1\,R_2\,R_3$, während A und B konstant sind. Gleichung (7) ergibt dann:
$$\frac{P_1 y_1 - BQ_1}{R_1} = \frac{P_2 y_2 - BQ_2}{R_2} = \frac{P_3 y_3 - BQ_3}{R_3}$$
oder
$$B = \frac{\frac{P_2 y_2}{R_2} - \frac{P_1 y_1}{R_1}}{\frac{Q_2}{R_2} - \frac{Q_1}{R_1}} = \frac{\frac{P_3 y_3}{R_3} - \frac{P_1 y_1}{R_1}}{\frac{Q_3}{R_3} - \frac{Q_1}{R_1}}. \tag{8}$$

Nun ist nach (6):
$$\frac{Q}{R} = \frac{2}{y} + \frac{1}{1 - \sqrt{1+y}} = \frac{2}{y} - \frac{1 + \sqrt{1+y}}{y} = \frac{1 - \sqrt{1+y}}{y} = S$$
und
$$\frac{y}{R} = \frac{y}{1 - \sqrt{1+y}} = \frac{1}{S}.$$

Damit wird (8):

$$B = \frac{\frac{P_2}{S_2} - \frac{P_1}{S_1}}{S_2 - S_1} = \frac{\frac{P_3}{S_3} - \frac{P_1}{S_1}}{S_3 - S_1}$$

oder
$$P_1 \frac{S_2 - S_3}{S_1} + P_2 \frac{S_3 - S_1}{S_2} + P_3 \frac{S_1 - S_2}{S_3} = z = 0. \qquad (9)$$

Dieser Ausdruck verschwindet nur dann, wenn der unbekannte Faktor K in $y = \frac{8\delta}{KM}$ bei der Auswertung der y aus den δ richtig angesetzt wurde. Man ermittelt nun durch Einsetzen willkürlicher Werte von K die Grösse z und trägt sie als Funktion des gewählten K auf. Durch graphische Interpolation erhält man den Schnitt dieser Kurve mit der $z = 0$-Achse. A s dem so ermittelten K werden B aus (8) und A aus (7) erschloss .

Um U_a zu erhalten, b nutzen wir die NERNSTsche Näherungsgleichung:

$$\lg K_p = -\frac{Q}{4{\cdot}571\, T_k} + 1{\cdot}75 \lg T_k + 3, \qquad (10)$$

wo
$$K_p = K_c \cdot R T_k = K R T_k, \text{ und } Q + RT = -U_a \text{ ist.}$$

Die Durchführung dieser Rechnungen muss mit hinreichender Stellenzahl erfolgen, da es sich mehrfach um kleine Differenzen grosser Zahlen handelt. Dann aber erhält man eine Gleichung (4), die die empirische Kurve ausgezeichnet wiedergibt.

Zusammenfassung.

1. Die vorliegende Arbeit hat die Ergründung der Energieverhältnisse am kritischen Gebiet zur Aufgabe.

2. Es wurden zwei Methoden zur Messung des isothermen JOULE-Effekts ausgearbeitet, eine für mittlere, eine für tiefe Temperaturen.

3. Mit Hilfe dieser wurden insbesondere kritische Isothermen an den Gasen Ar, N_2, O_2, CO_2, CH_4 aufgenommen und im Δu—δ-Diagramm eingetragen. Solche kritischen Isothermen sind aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial über gewöhnliche Zustandsgrössen (p, v, T oder pv) nicht zu erhalten, da die bei der Berechnung auftretenden Differentialquotienten in der Gegend von T_k unbestimmt werden. Es hat sich ergeben, dass trotz dieses Umstandes die direkte Bestimmung des isothermen JOULE-Effekts zu eindeutigen Werten führt. Die Verwendung des adiabatischen JOULE-THOMSON-Effekts

ist deshalb bedenklich, weil die dabei benötigten Cp-Grössen am kritischen Punkt schlecht definiert sind.

4. Zur Ergänzung der kritischen Isothermen wurde im Falle CO_2 eine höhere Isotherme rechnerisch aus dem pv-Diagramm (AMAGAT) ermittelt.

5. Die reduzierten JOULE-Kurven für T_k fallen für Ar, O_2, N_2 und CH_4 zusammen. Für sie gilt das Theorem der übereinstimmenden Zustände.

6. Daraus ist zu schliessen, dass die Rotationsenergien sich bei der Expansion auch bei grossen Anfangsdichten praktisch nicht ändern. Dies ist für eine Theorie der Flüssigkeiten von Bedeutung.

7. Die bekannte Diskrepanz des kritischen Koeffizienten nach VAN DER WAALS findet ihre Erklärung.

8. Eine molekülmässige Betrachtung führt zu dem Schluss, dass der gewöhnliche kritische Punkt mit dem energetisch zu erwartenden nicht übereinstimmt. Der Aggregatzustand bei ersterem ist danach als „Lösung in sich selbst" anzusprechen. Das Kriterium des verschwindenden Meniscus ist sekundärer Art, dasjenige von $\frac{dp}{dv} = 0$ und $\frac{dp^2}{dv^2} = 0$ legt nur T_k und p_k, nicht dagegen v_k fest, und definiert somit nur ein Gebiet, keinen Punkt.

9. Die reduzierte JOULE-Kurve des CO_2 weicht von der Normalkurve ab. Auf Grund des Theorems der übereinstimmenden Zustände wird daraus auf eine gewisse Assoziation des CO_2 geschlossen.

10. Die rechnerische Durchführung ergibt eine Assoziationsenergie des CO_2: $U_a = -8765$ cal/Mol $(CO_2)_2$ und einen Dissoziationsgrad am kritischen Punkt: $\alpha_k = 93\%$. Die Häufungsenergie ist von ähnlicher Grösse.

11. Die Trennung der Schwarmbildung von wahrer Assoziation an Hand der Form von $\Delta U\delta$—Kurven allein ist nicht möglich; erst die Hinzunahme des Theorems der übereinstimmenden Zustände vermag darüber zu entscheiden.

Über die Lösungsgeschwindigkeit des Kupfers.

Von

Richard Glauner.

(Aus dem Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule Stuttgart.)

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 4. 29.)

Inhaltsübersicht.

Beschreibung einer Methode zur experimentellen Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit. — Ermittlung der Lösungsgeschwindigkeit von Kupferblechen mit verschiedener Kristallitlagerung in verschiedenen chemischen Agentien. — Aufstellung eines Lösungsgesetzes für Kupfer. — Besprechung der Anwendbarkeit der NERNST-BRUNNERschen Diffusionstheorie bei der Auflösung von Kupfer.

Das Problem der Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle in Lösungsmitteln verschiedener chemischer Zusammensetzung und Konzentration ist schon öfters Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Nachdem sich DE LA RIVE[1]) bereits im Jahre 1830 mit der Lösungsgeschwindigkeit des Zinks in Säuren beschäftigt hatte, folgten 1867 die klassischen Arbeiten von GULDBERG und WAAGE[2]), denen sich bald darauf die Untersuchungen von BOGUSKI[3]), KAJANDER[4]), SPRING und VAN AUBEL[5]) anschlossen. Neue Gesichtspunkte für die Behandlung des Problems der Lösungsgeschwindigkeit brachte die zuerst von J. STEFAN[6]) entwickelte, später unabhängig davon erneut von NOYES und WHITNEY[7]) angegebene und hierauf von NERNST und BRUNNER[8]) weiter ausgebaute und in die chemische Kinetik eingeführte Diffusionstheorie. Von den aus neuerer Zeit stammenden Arbeiten über die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle seien hier noch diejenigen von ERICSON-AURÉN und W. PALMAER[9]) (vom Standpunkt

---

1) DE LA RIVE, Ann. Chim. Phys. **1830**, 425. 2) GULDBERG und WAAGE, Etudes sur les affinités chimiques. Christiania 1867. 3) BOGUSKI, Kosmos **1**, 538, 575. 1876. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1442, 1599, 1646, 1809. 1876. 4) KAJANDER, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. (1) **12**, 61. 1880. (1) **13**, 246, 331, 457. 1881. Referat in Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 2053, 2677. 1881. 5) SPRING und VAN AUBEL, Ann. Chim. Phys. (6) **11**, 505. 1887. Z. physikal. Chem. **1**, 465. 1887. 6) J. STEFAN, Sitzber. Akad. Wiss. Wien **68**, II, 385. 1873. **98**, IIa, 1418. 1889. 7) NOYES und WHITNEY, Z. physikal. Chem. **23**, 689. 1897. 8) NERNST und BRUNNER, Z. physikal. Chem. **47**, 52, 56. 1904. 9) ERICSON-AURÉN und W. PALMAER, Z. anorgan. Chem. **27**, 209. 1901. Z. physikal. Chem. **39**, 1. 1902. **45**, 182. 1903. **56**, 689. 1906. Korrosion und Metallschutz, S. 2, 3, 33, 57. 1926.

der DE LA RIVEschen Theorie der Lokalelemente), M. CENTNERSZWER[1]) und Mitarbeiter (vom Standpunkt der Diffusionstheorie), sowie die Arbeiten von THIEL und ECKELL[2]) genannt. Speziell mit der Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers beschäftigten sich VAN NAME und GRAHAM EDGAR[3]), YAMASAKI[4]), HEYMANN[5]) und F. SCHAAF[6]).

Eine quantitative Erfassung der Lösungsgeschwindigkeit des Kupfers ist jedoch bisher nicht erfolgt, wohl infolge des Fehlens einer Methodik, die genaue und reproduzierbare Werte liefert. Die auf Röntgenuntersuchungen beruhenden Beobachtungen von GLOCKER und WIDMANN[7]), nach denen bei den üblichen Bearbeitungsverfahren des Walzkupfers zwei durch ihre Kristallitlagerung sich unterscheidende Blecharten erhalten werden, legte ferner die Frage nahe, ob sich ein Einfluss der Kristallitlagerung auch beim Lösungsvorgang bemerkbar mache. Eine eingehende Untersuchung der Löslichkeit des Kupfers schien besonders im Hinblick auf die ausgedehnte technische Verwendung dieses Metalls von Nutzen zu sein.

Versuchsmaterial.

Ein Weg, um das gewöhnliche, eine regellose Orientierung der Kristallite aufweisende Kupfer in ein solches mit geordneter Kristallitlage umzuwandeln, ist von GLOCKER und WIDMANN (loc. cit.) gezeigt worden. Wird nämlich ein Kupferblech, das vor dem Kaltwalzen warm gewalzt worden ist, durch nachfolgende Glühbehandlung zur Rekristallisation[8]) gebracht, so nehmen alle Kristallite solche Lagen ein, dass durchweg Würfelebenen parallel zur Blechoberfläche liegen und dass stets die Richtung einer Würfelkante mit der Walzrichtung zusammenfällt. Das Blech weist dann, wie man zu sagen pflegt, eine „Würfellage" auf. Wird dagegen vor dem Kaltwalzen des Kupfers

---

[1]) M. CENTNERSZWER, Z. physikal. Chem. **87**, 692. 1914. **89**, 213. 1915. **92**, 563. 1918. Acta universitatis latviensis **6**, 239, Riga, Referat im Chem. Ztrblt. **1923**, III, 1255. Z. physikal. Chem. **118**, 415. 1925. **122**, 455. 1926. **128**, 369. 1927. STRAUMANIS, Z. physikal. Chem. **129**, 370. 1927.

[2]) THIEL und ECKELL, Z. physikal. Chem. Z. Elektrochem. **33**, 370. 1927.

[3]) VAN NAME und GRAHAM EDGAR, Z. physikal. Chem. **73**, 97. 1910.

[4]) YAMASAKI, Z. Elektrochem. **16**, 885. 1910.

[5]) HEYMANN, Z. physikal. Chem. **81**, 204. 1913.

[6]) F. SCHAAF, Z. anorgan. Chem. **126**, 237. 1923.

[7]) GLOCKER und WIDMANN, Z. Metallkunde **19**, 41. 1927. Z. Physik **45**, 200. 1927. Ferner G. TAMMANN und H. MEYER, Z. Metallkunde **18**, 176. 1926, sowie v. GÖLER und G. SACHS, Z. Physik **41**, 889. 1927.

[8]) Vgl. auch die ausführliche Behandlung der Rekristallisation bei U. DEHLINGER, Die Rekristallisation der Metalle. Metallwirtschaft, Heft 43, Oktober 1928.

das Warmwalzen unterlassen, so erhält man bei der Rekristallisation ein Blech mit einer regellosen Orientierung der Kristallite. Zwischen beiden Blecharten bestehen bezüglich der Festigkeitseigenschaften beträchtliche Unterschiede[1]), und es erscheint nun wahrscheinlich, dass auch in bezug auf das chemische Verhalten eine Verschiedenartigkeit auftritt. Schon länger ist ja die Tatsache bekannt, dass die Wachtums- und Auflösungsgeschwindigkeiten eines Kristalls Funktionen der kristallographischen Richtung sind[2]).



Fig. 1.

Zur Herstellung der bei den Versuchen verwendeten Bleche wurde das amerikanische Elektrolytkupfer D vom Reinheitsgrad 99·98% benutzt. Von diesem Barren wurde der eine Teil durch Abhobeln und der andere durch Warmwalzen bei 600° auf eine Dicke von 10 mm gebracht. Dabei betrug die Dickenabnahme etwa 50%. Hierauf wurden beide Kupferblöckchen ohne Zwischenglühen in einem Kaltwalzwerk auf 0·1 mm so ausgewalzt, dass die Dickenabnahme in jedem Stich 10% der jeweiligen Dicke betrug. Zur Rekristallisation wurden die Bleche in dem von GLOCKER und WIDMANN[3]) beschriebenen Vakuumofen 15 Minuten lang bei 750° geglüht. Aus den so erzeugten Kupferstreifen wurden mit Hilfe einer Stahlschablone Blechstücke von genau $68 \times 10 \times 0{\cdot}10$ mm hergestellt; die Oberfläche jedes Blechstreifens beträgt somit 13·75 cm².

Als besonders wichtig hat sich eine gleichmässige Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Bleche erwiesen. Letztere wurden

[1]) W. KÖSTER, Z. Metallkunde 18, 112. 1926. H. WIDMANN, Z. Physik 45, 200. 1927. [2]) Vgl. z. B. R. SCHENCK, Ztrblt. Mineral. 1900, 313. [3]) GLOCKER und WIDMANN, Z. Metallkunde 20, 129. 1928.

deshalb auf der Polierscheibe mit aufgeschlemmter Tonerde auf Hochglanz poliert. Unterlässt man das Polieren, so zeigen die Werte der einzelnen Bleche untereinander so grosse Schwankungen, dass der spezifische Einfluss der Kristallitlagerung beim Angriff durch Säuren usw. teilweise verdeckt wird.

Der Strukturunterschied zwischen den beiden durch das oben beschriebene Verfahren gewonnenen Kupferarten ist sowohl aus Röntgenaufnahmen, als auch aus der mikroskopischen Aufnahme der geätzten Metallschliffe (Fig. 1) ersichtlich. Als Ätzmittel diente eine wässerige Lösung von Essigsäure und Wasserstoffperoxyd. Dieses Gemisch erzeugt auf den Blechen mit einer Würfellage Ätzgruben, deren Form eine Kombination von Oktaeder und Würfel darstellt (Fig. 1a). Dagegen zeigen die Bleche mit einer regellosen Orientierung der Kristallite nach Behandlung mit dieser Ätzlösung eine typische Felderätzung mit deutlich ausgebildeten Korngrenzen (Fig. 1b).

Versuchsanordnung.

Bei der Untersuchung der Reaktionskinetik heterogener Systeme bestanden von jeher gewisse Schwierigkeiten bezüglich der Reproduzierbarkeit der angestellten Versuche und der Schaffung von wohldefinierten Bedingungen für die miteinander reagierenden Stoffe. Dadurch sind vergleichende Untersuchungen über die auch für die Korrosionsforschung ausserordentlich wichtige Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle ungemein erschwert, und es war das nächste Ziel dieser Arbeit, eine solche Untersuchungsmethode zu schaffen, die diese Schwierigkeiten nach Möglichkeit vermeidet und vor allem die Beobachtung der zwischen Blechen mit verschiedener Kristallitlage erwarteten Löslichkeitsunterschiede gestattet.

Auf Grund der Vorversuche wurde das Aufhängen im ruhenden, wie auch im gut durchgerührten Lösungsmittel verworfen. Auch das Aufhängen der Bleche an Glashaken, die am Rührer angeschmolzen waren und infolgedessen ein Hindurchwirbeln der Bleche durch die Lösung ermöglichten, war zur Erzielung vergleichbarer Werte nicht geeignet. Schliesslich ist eine Anordnung gewählt worden, bei der je zwei Bleche beider Kristallitlagen an einem rotierenden Glaskörper starr eingespannt sind und in genau gleicher Weise so durch das Lösungsmittel hindurchbewegt werden, dass sie mit einer schmalen Längsseite die Lösung durchschneiden. Auf diese Weise werden die beiden

Flächen jedes Bleches gleichmässig bespült und ein völlig gleicher Angriff durch die korrodierende Flüssigkeit erzielt.

Die Haltevorrichtung (Fig. 2) besteht aus zwei Systemen von je vier radial verlaufenden, 3 cm langen Glashaken. Das untere System ist mit der aus einem Glasstab bestehenden Drehachse verschmolzen, während das obere mit Hilfe des Gummizuges z so angebracht wird, dass die vier Bleche in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise plan ausgespannt sind. Unter Zwischenschaltung des Kugellagers k wird die elektromotorisch angetriebene Achse mit einer Stativklemme festgehalten.

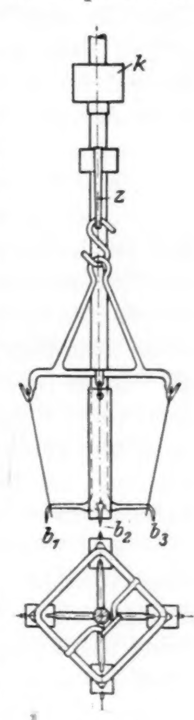


Fig. 2.

Wie besondere Versuche mit einer Veränderung der Umlaufzahl zwischen 150 und 350 Touren pro Minute zeigten, ist bei dieser Versuchsanordnung die Umlaufzahl[1]) von sehr geringem Einfluss auf den Lösungsvorgang. Bei allen übrigen Versuchen wurde mit 250 Umdrehungen pro Minute gearbeitet.

Dagegen machen sich schon kleine Schwankungen der Temperatur stark geltend. Es gelang, mit Hilfe eines grossen Thermostaten und eines Leuchtgastemperaturreglers besonderer Bauart mit Chloroformfüllung[2]) bei mehrmonatlichem Betrieb die Temperatur des Lösungsmittels auf $\pm$ 0·05° konstant zu halten. Während kürzerer Fristen war eine Konstanz auf $\pm$ 0·02° zu erzielen.

Für jede Versuchsreihe wurden 5 Liter Lösung angewandt. Infolge dieser grossen Menge des Lösungsmittels betrug die Abnahme der Konzentration während einer Versuchsreihe nicht mehr als 2 bis 3%, wie sich aus fortlaufenden titrimetrischen Bestimmungen der sorgfältig eingestellten Lösungen ergab.

Vor der Wägung wurden die Bleche zunächst mit Wasser und dann mit absolutem Alkohol gespült und hierauf mit Hilfe einer elektrischen Schleudervorrichtung getrocknet. Äther als Trockenmittel wurde vermieden.

---

[1]) Zur dauernden Kontrolle waren an den freien Enden der Motorachsen direkt zeigende Tourenzähler eingebaut. [2]) Bei einer Temperaturänderung von $^1/_{100}$° verschob sich die Kuppe der die Leuchtgaszufuhr sperrenden *Hg*-Säule bereits um 0·3 mm.

Als Beispiel für die gute Reproduzierbarkeit der Versuche ist in Fig. 5 eine zweite, mehrere Wochen später aufgenommene Versuchsreihe mit neuen Blechen und neuer Lösung eingezeichnet (mit • bezeichnete Punkte).

Qualitative Beobachtungen.

Schon nach kurzer Zeit (oft genügen wenige Minuten) sind die beiden verschieden orientierten Bleche mit blossem Auge deutlich zu unterscheiden. Während das Blech mit regelloser Lagerung der Kristallite bald durch eine mit der Walzrichtung zusammenfallende Längsstreifung auffällt, verliert das andere, eine Würfellage aufweisende Blech zumeist nur seinen Glanz; es bewahrt aber während der ganzen Ätzdauer seine homogene Oberfläche und erweckt deshalb den Eindruck einer grösseren Korrosionsfestigkeit. Lokale Anfressungen, die bei der Korrosion von Metallen häufig beobachtet werden, sind an den Blechen nie aufgetreten. Beachtenswert erscheint auch die Beobachtung, dass bei der Auflösung durch Sauerstoffsäuren die Oberflächen beider Blecharten sich ungewöhnlich lange blank erhalten, wobei allerdings beim regellosen Blech auf der glänzenden Oberfläche die bereits erwähnte Streifung sichtbar wird. So zeigen die Bleche nach einer etwa 35stündigen Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Perchlorsäure und bei einer in dieser Zeit erfolgten Gewichtsabnahme von 10 bzw. 5% fast noch den ursprünglichen Polierglanz, während dieser Glanz bei der Korrosion durch ein Gemisch von Salzsäure und Wasserstoffperoxyd schon nach 20 Minuten bei einer Gewichtsabnahme von nur etwa 1% verschwunden ist. Damit in engem Zusammenhang scheint noch eine andere Erscheinung zu stehen. Die durch Schwefelsäure bzw. Perchlorsäure angegriffenen Bleche zeigen selbst bei sorgfältigstem Spülen und Trocknen schon nach wenigen Minuten deutliche Anlauffarben. Dagegen können die durch Halogenwasserstoffsäuren korrodierten Bleche wochenlang der Laboratoriumsluft ausgesetzt sein, ohne dass sich die schön kupferrote Oberfläche auch nur im geringsten verändert. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass der Lösungsvorgang beim Angriff durch Halogenwasserstoffe ein anderer ist als durch Sauerstoffsäuren.

Ferner ist noch bemerkenswert, dass bei Versuchen, die zum Studium der Neutralsalzwirkung ausgeführt wurden, die Bleche in einen lichtempfindlichen Zustand versetzt worden sind. Liess man z. B. auf die Bleche eine Lösung einwirken, deren Zusammensetzung 0·2 norm. $CuCl_2$, 0·115 norm. KCl und 0·27 norm. HCl war, so konnten

auf ihnen nach der Herausnahme und gründlichen Spülung und Trocknung durch Bedeckung mit einem photographischen Negativ und Belichtung ziemlich scharfe Bilder erzeugt werden. Nun ist allerdings die Lichtempfindlichkeit der Cu^{II}- und Cu^{I}-Salze schon lange bekannt, und auch vom metallischen Kupfer weiss man, dass es unter dem Einfluss des Lichts gewisse Veränderungen erleidet[1]). Dass jedoch eine blanke Kupferoberfläche im Licht eine starke Schwärzung erfährt, drängt zu der Vermutung, dass beim Lösungsprozess entweder in den äussersten Teil des Kupfergitters irgendwelche Kupferverbindungen eingebaut worden sind, oder dass adhärierende, durch Spülung nicht entfernbare Kupfersalzschichten vorhanden sind, welche durch das Licht eine Zersetzung erleiden.

Ein Vergleich der elektrolytischen Potentiale des Kupfers und des Wasserstoffs lässt erkennen, dass sich das Kupfer infolge seines positiveren Potentials in Säuren nicht unter Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff zu lösen vermag. Aus diesem Grunde können verdünnte Säuren, die nicht oxydierend wirken und ferner keinen gelösten Luftsauerstoff oder ein sonstiges Oxydationsmittel enthalten, auf Kupfer überhaupt keine auflösende Wirkung ausüben. Dies konnte von verschiedenen Autoren[2]) experimentell bestätigt werden, und in anderen Fällen, die anscheinend zu einem anderen Ergebnis führten, ist der genügende Ausschluss der Luft versäumt worden.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb eine solche Versuchsanordnung gewählt, bei der die Luft freien Zutritt zum Lösungsmittel hatte und der gelöste Sauerstoff als Depolarisator wirken konnte. Bei 25° und 735 mm Luftdruck waren in 1000 cm^3 des Lösungsmittels 7·4 mg Sauerstoff gelöst. Ausserdem wurden bei manchen Versuchsreihen oxydierend wirkende Substanzen, wie Salpetersäure und Säure-Wasserstoffperoxydgemische angewandt.

Die bei der Auflösung von Kupfer mit verschiedenen Kristallitlagen in Salzsäure, Salzsäure + Wasserstoffperoxyd, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Schwefelsäure + Wasserstoffperoxyd, Perchlorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Essigsäure + Wasserstoffperoxyd, Oxalsäure + Wasserstoffperoxyd und ferner in Ammoniaklösung und

---

[1]) J. PLOTNIKOW, Lehrbuch der Photochemie, S. 327. [2]) BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. **7**, 14, 200. 1898. SCHUSTER, Proc. Royal Soc. London **55**, 84. 1893. GANNON, Proc. Royal Soc. London **55**, 66. 1893. KUPFERSCHLÄGER, Bull. Soc. chim. Belg. **3**, 2, 134. 1889. PERCY-RAMMELSBERG, Metallurgie des Goldes und Nickels, S. 166. 1887. LÖWE, Z. analyt. Chem. **4**, 361. 1865. J. B. **1865**, 269.

Tabelle 1[1]). Lösungsmittel: 0·135 norm. *HCl*.

Lösungs-zeiten in Minuten	Gesamt-zeit in Minuten	Bleche mit regelloser Orientierung			Bleche mit Würfellage			Gesamt-*Cu*-Gehalt der Lösung (= x)
		Gewichts-abnahme v. Blech I	Gewichts-abnahme v. Blech II	Mittlere Gesamtgewichts-abnahme	Gewichts-abnahme v. Blech III	Gewichts-abnahme v. Blech IV	Mittlere Gesamtgewichts-abnahme	
0	0	0	0	0	0	0	0	0
410	410	5·1	4·5	4·8	4·7	5·4	5·0	19·7
652	1062	6·0	5·6	10·6	6·0	6·4	11·2	43·7
565	1627	8·3	8·1	18·8	8·7	9·6	20·4	78·4
817	2444	23·9	25·1	43·3	24·5	26·9	45·1	178·8
622	3066	45·3	46·4	89·1	47·6	47·4	93·2	365·5
137	3203	15·5	15·6	104·7	15·9	15·9	109·5	428·4
177	3380	22·1	21·7	127·7	24·7	24·6	134·3	521·5

[1]) Anfangsgewicht von Blech I: 648·2 mg; von Blech II: 622·0 mg; von Blech III: 540·2 mg; von Blech IV: 576·5 mg

Tabelle 2[2]). Lösungsmittel: 0·27 norm. *HCl*, 0·1 norm. H_2O_2.

Lösungs-zeiten in Minuten	Gesamt-zeit in Minuten	Bleche mit regelloser Orientierung			Bleche mit Würfellage		
		Gewichts-abnahme v. Blech I	Gewichts-abnahme v. Blech II	Mittlere Gesamtgewichts-abnahme	Gewichts-abnahme v. Blech III	Gewichts-abnahme v. Blech IV	Mittlere Gesamtgewichts-abnahme
0	0	0	0	0	0	0	0
20	20	5·9	6·1	6·1	4·5	3·7	4·1
30	50	4·1	4·0	10·1	2·2	1·5	5·9
30	80	3·8	3·3	13·6	2·1	1·4	7·7
30	110	3·7	3·5	17·2	2·5	2·0	9·9
32	142	4·1	5·1	21·8	2·8	2·4	12·5
30	172	5·1	5·1	26·9	3·7	3·6	16·1
30	202	4·9	5·3	32·0	4·3	4·1	20·3
30	232	6·1	6·5	38·3	5·2	5·4	25·6
38	270	10·7	10·7	49·0	9·8	8·1	34·5
30	300	10·2	10·1	59·6	8·5	8·2	42·8
37	337	18·0	17·1	76·7	12·1	11·7	54·7
30	367	16·9	17·4	93·8	13·0	14·1	68·3
32	399	19·2	19·9	113·4	14·7	15·0	83·1
30	429	20·4	20·3	133·7	14·4	13·1	96·8
32	461	27·8	27·0	161·1	20·6	18·4	116·3
30	491	33·7	31·3	193·6	26·1	26·6	142·6
40	531	52·7	54·0	246·9	43·3	41·2	184·9
30	561	46·2	—	293·1	34·0	34·1	218·9

Ammoniumpersulfatlösungen gewonnenen Gewichtsabnahmen sind zum Teil in Tabelle 1 und 2 enthalten und die aus den Mittelwerten erhaltenen Lösungskurven für die meisten Agentien und Konzentrationen in Fig. 3 bis 5 graphisch dargestellt. Aus den aufgeführten Tabellen, deren Zahl aus Gründen der Raumersparnis sehr stark beschränkt worden ist, kann deutlich die für derartige Versuche gute Übereinstimmung zwischen den zusammengehörenden Gewichtsabnahmen gleich orientierter Bleche ersehen werden (Tabelle 1 und 2). Die Kurven, welche die Auflösung der Bleche mit regelloser Orien-

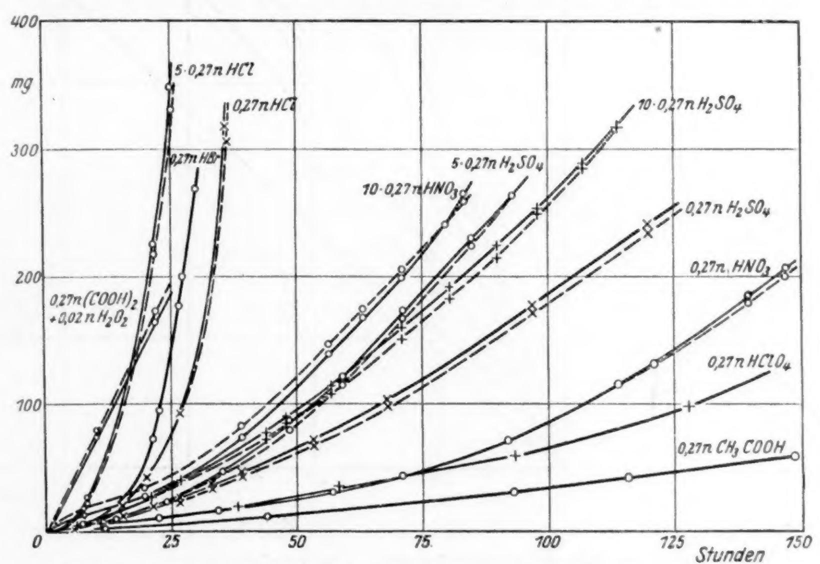


Fig. 3. Ausgezogen: Regellose Orientierung. Gestrichelt: Würfellage.

tierung darstellen, sind ausgezogen und die Kurven für die Bleche mit Würfellage gestrichelt worden. In Fällen, in denen diese Kurven so zusammenfielen, dass sie nicht mehr einzeln gezeichnet werden konnten, sind die Werte für die regellosen Bleche eingezeichnet worden.

Die Kurven lassen erkennen, dass sich die Bleche mit Würfellage meist langsamer auflösen als diejenigen mit regelloser Orientierung. Das Gegenteil wurde nur bei Einwirkung von Ammoniaklösung und stärkerer Salpetersäure (2·7 norm.), sowie bei Mischungen aus Essigsäure und Wasserstoffperoxyd und aus Oxalsäure und Wasserstoffperoxyd beobachtet, ebenso, aber in geringerem Masse, bei 0·13 norm. *HCl* und 0·02 norm. Ammoniumpersulfatlösung. Kein nennenswerter

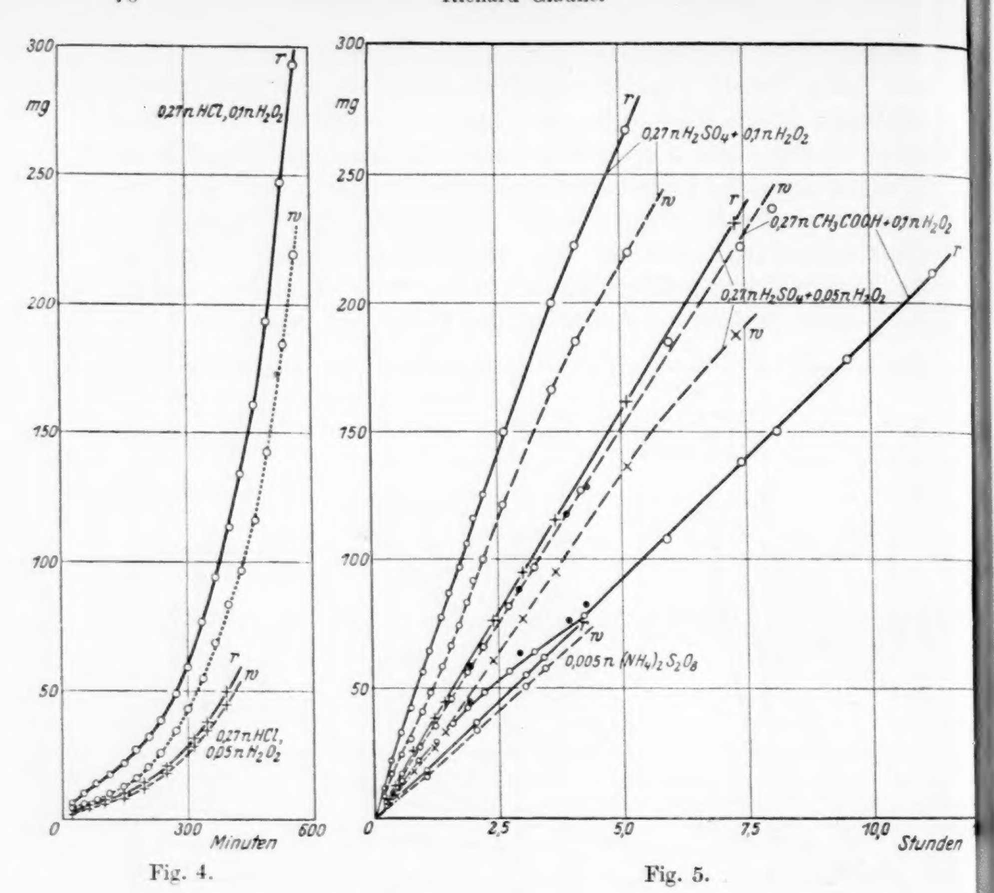


Fig. 4. Fig. 5.

r = Regellose Orientierung. *w* = Würfellage.

Unterschied der beiden Lösungsgeschwindigkeiten ergibt sich bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure, Perchlorsäure, 0·27 norm. Salpetersäure und Essigsäure.

Weiterhin ist die in vielen Fällen während des Lösungsprozesses beobachtete starke Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit auffallend. Die Ursache für diese Erscheinung wird weiter unten besprochen. Da die Konzentration der Lösungsmittel während der Versuchsdauer fast konstant blieb, sollte ein linearer Kurvenverlauf erwartet werden, und bei Essigsäure + Wasserstoffperoxyd, Schwefelsäure + Wasserstoffperoxyd, Oxalsäure + Wasserstoffperoxyd und Ammoniumpersulfat ist dies auch tatsächlich der Fall.

Durch Wasserstoffperoxydzugabe zu einer Säure wird eine ungewöhnlich grosse Lösungsgeschwindigkeit erzielt, weil in diesem Falle der die Kristallflächen rasch polarisierende Wasserstoff beträchtlich schneller als durch den nur in sehr geringer Konzentration gelösten Luftsauerstoff entfernt wird. Ferner wird der durch die verschiedene Kristallitlage bedingte Unterschied der Lösungsgeschwindigkeiten stark vergrössert.

Das Verhältnis der Lösungsgeschwindigkeiten zweier Bleche mit verschiedener Kristallitlage ändert sich mit der Einwirkungsdauer beträchtlich (Fig. 6), und zwar besonders bei Anwendung von Säure-

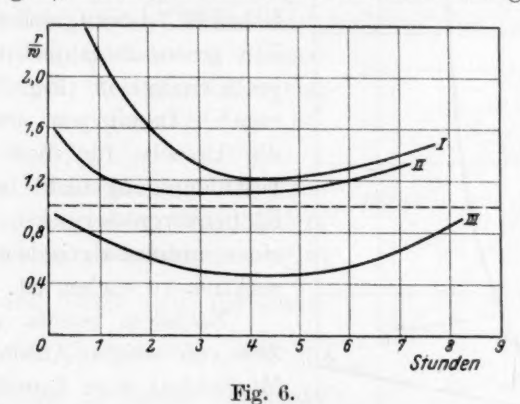


Fig. 6.

I: 0·27 norm. HCl + 0·1 norm. H_2O_2. *II*: 0·27 norm. H_2SO_4 + 0·05 norm. H_2O_2. *III*: 0·27 norm. CH_3COOH + 0·1 norm. H_2O_2.

Wasserstoffperoxydgemischen; in diesem Falle tritt einige Zeit nach Beginn des Versuchs ein stark ausgeprägtes Minimum auf.

Weitere für die praktische Korrosionsforschung in Betracht kommende Angaben sind an anderer Stelle[1]) veröffentlicht.

Über das Gesetz der Auflösung von Kupfer.

Fast sämtliche Lösungskurven lassen eine starke Zunahme der Auflösungsgeschwindigkeit beim Fortschreiten des Lösungsprozesses erkennen, obwohl bei allen Versuchen die Temperatur- und Konzentrationsbedingungen so gehalten wurden, dass konstante Lösungsgeschwindigkeiten hätten erwartet werden müssen. Zur Erklärung der Reaktionsgeschwindigkeitszunahme blieb nur übrig, entweder eine sehr starke Vergrösserung der Oberfläche der Kupferbleche als Folge

[1]) R. Glauner und R. Glocker, Z. Metallkunde **20**, 244. 1928.

der fortschreitenden Tiefätzung, oder aber eine Sekundärreaktion anzunehmen.

Gegen eine Oberflächenvergrösserung spricht der Augenschein, sowie der mikroskopische Befund der Blechoberfläche. Zur weiteren Prüfung diente eine Messreihe, bei der nach jeder Wägung der Bleche die Lösung (0·27 norm. HCl) erneuert wurde. Die einzelnen Wägungen erfolgten in annähernd gleichen Zeitabständen. In diesem Falle wurde eine lineare Lösungskurve (Fig. 7, Kurve I) erhalten, während sich in einem Kontrollversuch bei Beibehaltung der anfänglichen HCl-Lösung eine ausserordentlich grosse Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit (Fig. 7, Kurve II) ergab. Damit war erwiesen, dass die Ursache für diese Reaktionsbeschleunigung nicht in einer Oberflächenvergrösserung[1]), sondern in einer autokatalytischen Sekundärreaktion zu suchen ist.

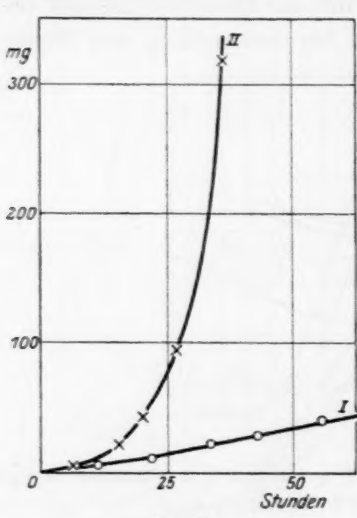


Fig. 7.

I mit / *II* ohne Erneuerung der Lösung (0·27 norm. HCl) nach jeder Wägung.

Nachdem bereits vor längerer Zeit von einigen Autoren[2]) auf die Möglichkeit einer lösenden Wirkung von sauren Cuprisulfatlösungen auf metallisches Kupfer hingewiesen worden war, wurde von Förster und Seidel[3]) der Nachweis erbracht, dass sich Kupfer in einer sauren[4]) Cuprisulfatlösung nach der Gleichung $Cu + Cu^{\cdot\cdot} = 2\,Cu^{\cdot}$ auflöst. Eine derartige Wirkung der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen war auch bei den der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden

[1]) Ausserdem ist noch zu bemerken, dass es nach den Versuchen von L. Bruner und Tolloczko (Z. anorgan. Chem. 28, 314. 1901) nicht auf die wahre Grösse der Oberfläche ankommt, sondern auf deren quadratischen Dimensionen. Demnach würde eine gewisse Vergrösserung der Oberfläche auf die Lösungsgeschwindigkeit keinen Einfluss haben. [2]) Gray, Philos. Mag. 22, 389. 1886. 25, 179. 1888. Gore, Nature 25, 473. 1882. [3]) Förster und Seidel, Z. anorgan. Chem. 14, 108. 1897. [4]) Ein Säuregehalt der Lösung ist erforderlich, weil sonst das gebildete Cuprosalz sofort hydrolytisch gespalten wird und sich dann die Oberfläche des Kupfers mit einem schwerlöslichen, vor weiterem Angriff schützenden Belag von Cuprooxydhydrat überzieht.

Lösungsversuchen anzunehmen, und die zur Prüfung vorgenommenen besonderen Versuche mit kupfersalzhaltigen Lösungsmitteln ergaben eine sehr starke und in diesem Ausmasse vorher nicht erwartete Beschleunigung des Lösungsvorgangs. So wurde z. B. durch ein Gemisch von der Zusammensetzung 0·27 norm. HCl, 0·001 norm. $CuCl_2$ die in Fig. 8 gezeichnete Lösungskurve I erhalten. Korrodierte man hierauf dieselben Bleche mit 0·27 norm. HCl ohne Kupfersalzzusatz, so ergab sich Kurve II. Damit war das starke Ansteigen der Lösungskurven qualitativ gedeutet.

Es ist nun möglich gewesen, den Lösungsvorgang des Kupfers durch Aufstellung einer Differentialgleichung für die Lösungsgeschwindigkeit quantitativ zu erfassen und diese Formel für eine Reihe von Lösungsmitteln experimentell zu bestätigen.

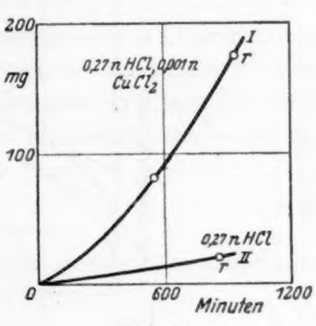


Fig. 8.

Zunächst kann nach Boguski[1]) angenommen werden, dass die in jedem Zeitpunkt vorhandene Lösungsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ und damit auch die Änderung der Konzentration des Lösungsmittels $-\frac{dC}{dt}$ der in diesem Zeitpunkt vorhandenen Konzentration des Lösungsmittels C, sowie der Oberfläche O des sich lösenden Körpers proportional ist. Man hat dann:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot O \cdot C; \qquad (1)$$

k_1 ist die Proportionalitätskonstante.

Da bei den hier angestellten Versuchen die verbrauchte Säuremenge im Vergleich zum Anfangsgehalt an Säure gering[2]) ist, müsste sich bei Ausschluss einer autokatalytischen Reaktion die konstante Lösungsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot O \cdot C_0\,{}^{3)} = a \qquad (2)$$

---

[1]) Boguski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. (II) **9**, 1599, 1646. 1876. Boguski und Kajander, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 34. 1877. [2]) Die Verminderung des Säuregehalts am Ende eines Versuchs betrug bei der zumeist gewählten Anfangskonzentration von 0·27 norm. Säure nicht mehr als 3% des Anfangsgehalts. [3]) Streng genommen muss speziell bei der Auflösung von Kupfer auch die (ebenfalls konstante) Konzentration des gelösten Luftsauerstoffs berücksichtigt werden. Diese ist auch in den experimentell ermittelten a-Wert eingegangen.

ergeben. C_0 ist die praktisch konstant bleibende Säurekonzentration der Lösung.

Nun wurde aber infolge der bereits erwähnten autokatalytischen Wirkung des in Lösung gegangenen Kupfers eine Reaktionsbeschleunigung bei Zunahme der Versuchsdauer beobachtet. Wurde auf der Ordinate statt der beobachteten Gewichtsabnahme deren Logarithmus aufgetragen (Fig. 9 enthält die für HCl—H_2O_2-Gemische erhaltenen Kurven), so ergab sich häufig von einem bestimmten Zeitpunkt an

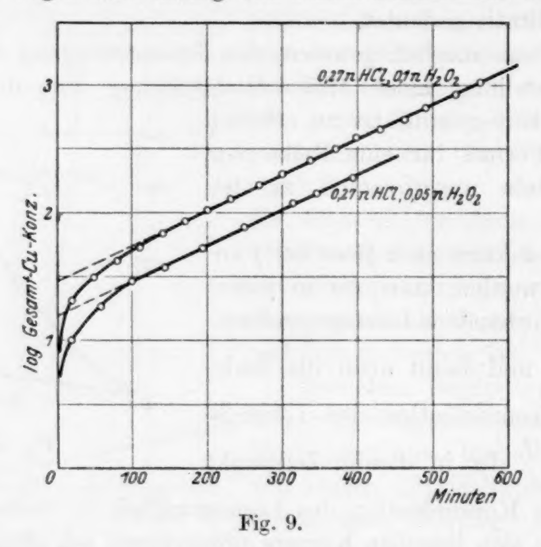


Fig. 9.

ein geradliniger Kurvenverlauf. Dies bedeutete, dass für den geradlinigen Kurvenast die Lösungsgeschwindigkeit durch eine Gleichung von der Form

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x \tag{3}$$

dargestellt werden kann, wobei x der Kupfergehalt der Lösung und k die Proportionalitätskonstante ist.

Bei der Auflösung sind demnach zwei wirksame Prinzipien in Betracht zu ziehen:

I. die Lösung der Säure bzw. eines anderen Agens, die gelösten Luftsauerstoff enthält und beim Reaktionsbeginn allein wirksam ist, und

II. das gelöste Kupfer, dessen Konzentration immer mehr zunimmt und in vielen Fällen[1]) allmählich dem Lösungsvorgang allein das Gepräge gibt.

[1]) Ausnahmen: $CH_3COOH + H_2O_2$, $(COOH)_2 + H_2O_2$, $H_2SO_4 + H_2O_2$, $(NH_4)_2S_2O_8$.

Da die Konzentration des gelösten Luftsauerstoffs in allen verwendeten Lösungsmitteln als konstant angenommen werden kann, wird bei sonst gleichen Bedingungen die Wirksamkeit von I von der Natur und Konzentration des Lösungsmittels, und die Wirksamkeit von II von der Natur und Konzentration des entstandenen Kupfersalzes abhängig sein.

Überwiegt die Wirkung II innerhalb der Versuchszeit nicht gegenüber I, so wird die logarithmische Auftragung der Lösungskurven keinen Übergang in einen geradlinigen Kurvenverlauf ergeben. Dies wird bei steigender Konzentration der jeweils verwendeten Säurelösungen immer mehr der Fall sein (z. B. bei 2·7 norm. HNO_3 und 5 · 0·27 norm. HCl).

Die Lösungsgeschwindigkeit von Kupfer in einem Lösungsmittel von konstanter Konzentration und Temperatur kann also in zwei additive Teile zerlegt werden, von denen der erste konstant ist, während der zweite der Oberfläche O und der Konzentration x des gelösten Kupfers proportional ist; er lautet

$$k_2 \cdot O \cdot x = k \cdot x, \tag{4}$$

da O konstant ist.

Für die Gesamtlösungsgeschwindigkeit des Kupfers hat man dann:

$$\frac{dx}{dt} = a + k \cdot x. \tag{5}$$

Durch Integration erhält man daraus unter der Berücksichtigung, dass für $t = 0$ auch $x = 0$ ist, nach Umformung und Übergang zum Briggsschen Logarithmus für t:

$$t = \frac{2{\cdot}303_1}{k} \log\left(\frac{k}{a} x + 1\right) \cdot \tag{6}$$

Für die Menge x des in der Zeit t gelösten Kupfers ergibt sich:

$$x = \frac{a}{k}\left(10^{0{\cdot}4343\, kt} - 1\right) \cdot \tag{7}$$

Nach der Bestimmung der Konstanten a und k mit Hilfe eines mathematischen Ausmittlungsverfahrens hat man die Möglichkeit, die Lösungskurven des Kupfers zu berechnen und durch Vergleich mit dem experimentell gefundenen Kurvenverlauf die Gültigkeit der angegebenen Lösungsgleichung zu prüfen[1]).

[1]) In den Fällen, in denen die logarithmisch aufgetragene Lösungskurve von einem bestimmten Zeitpunkt an einen geradlinigen Verlauf nimmt, können die Werte für a und k aus dieser Kurve ermittelt werden. Es ist der Achsenabschnitt x_0 auf der Ordinatenachse:

$$\log x_0 = \log \frac{a}{k} \cdot$$

Die auf diese Weise erhaltenen a- und k-Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt[1]) und einige der hieraus berechneten theoretischen Lösungskurven sind in Fig. 10 bis 13 aufgezeichnet. Bei einer Reihe von Kurven ist eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten erhalten worden, während sich in einigen Fällen deutliche Abweichungen ergeben haben.

Bei den zusatzfreien Säuren zeigt Tabelle 3, dass die beiden stark dissoziierten Säuren HCl und $HClO_4$ für äquivalente Konzentrationen fast dieselben a-Werte (0·0082 und 0·0076) aufweisen. Daraus darf jedoch nicht geschlossen werden, dass die a-Werte lediglich durch die Wasserstoffionenkonzentration der Säure bestimmt werden. So ist z. B. der a-Wert der ungefähr 100 mal weniger dissoziierten Essigsäure trotzdem noch halb so gross als bei einer äquivalenten Salzsäure. Die Lösungskurven für starke Säuren äquivalenter Konzentration (vgl. in Fig. 3 die Kurven für 0·27 norm. HCl, 0·27 norm. $HClO_4$, 0·27 norm. HNO_3) weisen einen sehr verschiedenen Verlauf auf, und die Verschiedenheit der zu diesen Kurven gehörenden a-Werte zeigt deutlich, dass der Begriff der „Säurestärke" zur quantitativen Erfassung des Lösungsprozesses nicht ausreicht. Ausserdem wird sich zeigen, dass die k-Werte, die vielleicht zweckmässig als Wirkungsfaktoren des gelösten Kupfers bezeichnet werden können, für den Kurvenverlauf von wesentlichem Einfluss sind.

Ferner gilt:

$$\mathrm{tg}\,\alpha = \frac{0{\cdot}4343\,k \log \frac{x_2}{x_1}}{\log \dfrac{x_2 + \frac{a}{k}}{x_1 + \frac{a}{k}}}.$$

Der Neigungswinkel α des geradlinigen Kurventeils kann direkt abgelesen werden, wird aber besser aus

$$\frac{\log \frac{x_2}{x_1}}{t_2 - t_1} = \mathrm{tg}\,\alpha$$

berechnet.

[1]) Für NH_3- und HBr-Lösungen sind diese Werte nicht in dieser Tabelle enthalten. Da man bei den Versuchen die Luft absichtlich zum Lösungsmittel zutreten liess, war eine Verringerung der NH_3-Konzentration durch Verdampfung und ebenso eine Zersetzung von HBr nach $4\,HBr + O_2 = 2\,Br_2 + 2\,H_2O$ nicht zu vermeiden. Die starke Einwirkung des ausgeschiedenen Halogens zeigt die HBr-Kurve in Fig. 3.

Weiter zeigt Tabelle 3, dass die konstante Anfangsgeschwindigkeit a bei derselben Säure wesentlich von der Säurekonzentration abhängt. Bei HCl steigen die a-Werte mit zunehmender Konzentration, ohne dass aber eine genaue Proportionalität zu beobachten wäre. Im Falle der H_2SO_4 sinkt zunächst der a-Wert mit steigender Säurekonzentration, um aber dann wieder anzusteigen.

Wie bereits erwähnt wurde, beschleunigt ein H_2O_2-Zusatz sehr stark die Oxydation des am Kupfer entladenen Wasserstoffs und erhöht deshalb die Lösungsgeschwindigkeit in ausserordentlich hohem Masse. Ausserdem treten durch H_2O_2 die Löslichkeitsunterschiede zwischen den Blechen mit verschiedener Kristallitlage stark hervor.

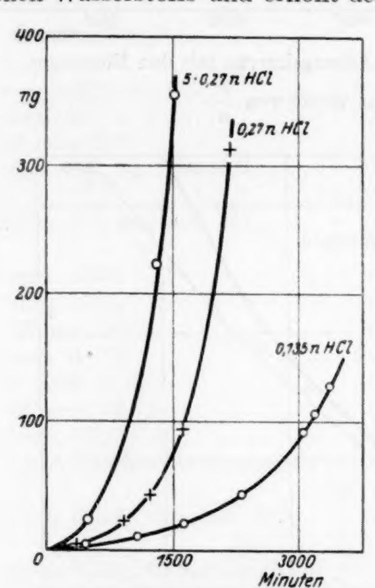


Fig. 10. Vergleich der theoretischen Lösungskurven mit den Messungen (o) bzw. (+).

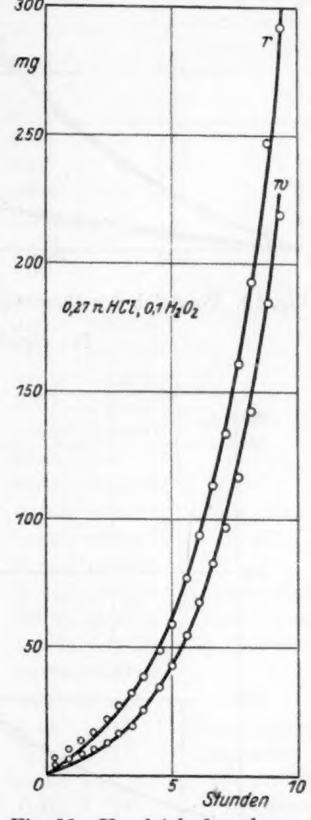


Fig. 11. Vergleich der theoretischen Lösungskurven mit den Messungen (o). r = Regellose Orientierung. w = Würfellage.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, dass in den Fällen, in denen ein Unterschied zwischen den Lösungsgeschwindigkeiten der verschieden orientierten Bleche beobachtet wurde, das Verhältnis

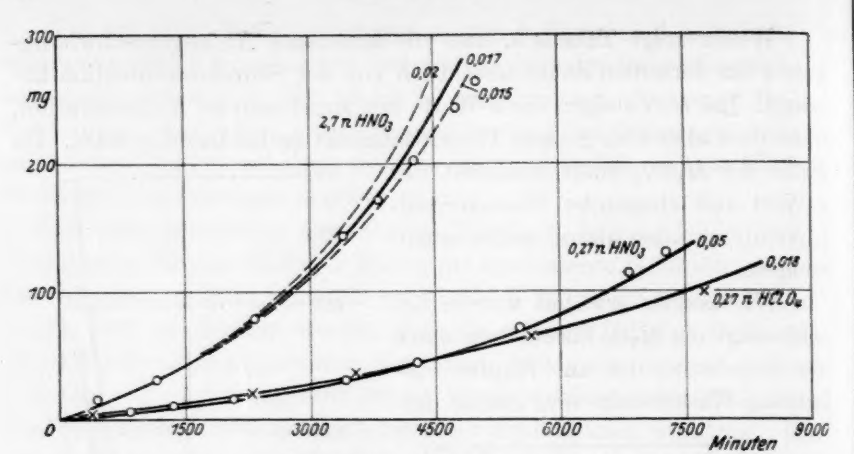


Fig. 12. Vergleich der theoretischen Lösungskurven mit den Messungen (o) für verschiedene Werte von $\frac{k}{a}$.

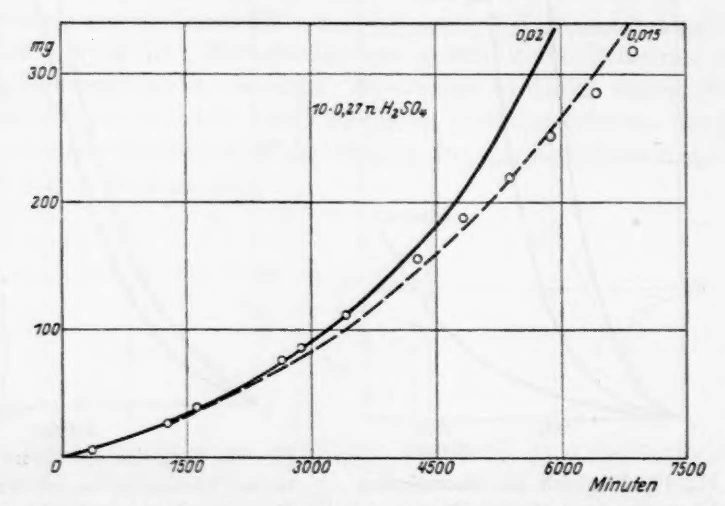


Fig. 13. Vergleich der theoretischen Lösungskurven mit den Messungen (o) für verschiedene Werte von $\frac{k}{a}$.

dieser Lösungsgeschwindigkeiten während der Dauer des Lösungsvorgangs nicht konstant ist. Hier kann durch Berücksichtigung der a- und k-Werte ein weiterer Einblick gewonnen werden, was für HCl—H_2O_2-Gemische näher erörtert werden soll. Kurz nach Beginn des Lösungsvorgangs findet man für das Verhältnis der beiden Lö-

Tabelle 3[1]).

Lösungsmittel		$\frac{k}{a}$	a	k	Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und der theoretischen Lösungskurve
0·27 norm. $(COOH)_2$, 0·02 norm. H_2O_2	r	—	0·126	0	Übereinstimmung sehr gut
	w	—	0·132	0	
$^1/_4$ · 0·005 norm. $(NH_4)_2S_2O_8$	r	—	0·07	0	
	w	—	0·07	0	
0·005 norm. $(NH_4)_2S_2O_8$	r	—	0·308	0	
	w	—	0·278	0	
4 · 0·005 norm. $(NH_4)_2S_2O_8$	r	—	1·07	0	
	w	—	1·07	0	
0·137 norm. HCl		0·185	0·0051	0·00095	
0·27 norm. HCl		0·2414	0·0082	0·00199	
5 · 0·27 norm. HCl		0·08	0·0282	0·00226	
0·27 norm. HCl, 0·1 norm. H_2O_2 . . .	r	0·055	0·0915	0·00503	
	w	0·113	0·0522	0·00590	
0·27 norm. HCl, 0·05 norm. H_2O_2 . . .	r	0·10	0·0453	0·00453	
	w	0·12	0·0395	0·00474	
0·27 norm. $HClO_4$		0·018	0·0076	0·00014	Übereinstimmung gut
0·27 norm. HNO_3		0·05	0·0054	0·00027	
10 · 0·27 norm. HNO_3		0·017	0·0213	0·00036	Übereinstimmung nur bei den Anfangswerten
0·27 norm. H_2SO_4		0·05	0·0102	0·00051	
5 · 0·27 norm. H_2SO_4		0·08	0·0089	0·00071	
10 · 0·27 norm. H_2SO_4		0·02	0·0172	0·00034	
0·27 norm. CH_3COOH		0·03	0·0039	0·00012	
0·27 norm. CH_3COOH, 0·1 norm. H_2O_2	r	—	0·31	0	Übereinstimmung, abgesehen von den Anfangswerten
	w	—	0·53	0	
0·27 norm. H_2SO_4, 0·05 norm. H_2O_2 .	r	—	0·525	0	
	w	—	0·465	0	
0·27 norm. H_2SO_4, 0·1 norm. H_2O_2 . .	r	—	0·912	0	
	w	—	0·782	0	

sungsgeschwindigkeiten bei 0·27 norm. HCl, 0·1 norm. H_2O_2 etwa 1:2 und bei 0·27 norm. HCl, 0·05 norm. H_2O_2 etwa 1:1·2. Die beiden a-Werte, die den Anfangsteil der Lösungskurven bestimmen, verhalten sich nun bei 0·27 norm. HCl, 0·1 norm. H_2O_2 ebenfalls fast wie

[1]) Die in der Tabelle aufgeführten a- und k-Werte beziehen sich auf eine Kupferoberfläche von 13·75 cm² und 5 Liter Lösungsmittel. Bei ihrer Ermittlung wurde die Zeit stets in Minuten und die Gewichtsabnahme in Milligramm gerechnet. r = Blech mit regelloser Orientierung, w = Blech mit Würfellage.

1:2 und bei 0·27 norm. HCl, 0·05 norm. H_2O_2 wie 1:1·15. Während der Reaktion werden aber die Unterschiede der Lösungsgeschwindigkeiten geringer; bei den angestellten Versuchen waren sie schliesslich auf etwa 1:1·3 bzw. 1:1·1 gesunken. Diese Annäherung der beiden Lösungsgeschwindigkeiten erklärt sich nun daraus, dass die k-Werte, welche für den späteren Verlauf der Lösungskurven massgebend sind, in beiden Fällen fast übereinstimmen.

Bei CH_3COOH, $(COOH)_2$ und H_2SO_4 erzielt man durch H_2O_2-Zusatz einen geradlinigen Kurvenverlauf. Die k-Werte sind durch diesen Zusatz praktisch auf Null gesunken. Gleichzeitig sind die a-Werte so stark erhöht worden, dass sie für den Verlauf der Kurven allein massgebend sind[1]).

Von den seither besprochenen Lösungskurven unterscheiden sich die in Fig. 12 und 13 für 2·7 norm. HNO_3 und 2·7 norm. H_2SO_4 gezeichneten theoretischen Lösungskurven wesentlich dadurch, dass sie mit den experimentellen Werten nicht zur Deckung gebracht werden können. Die durch Variation des massgebenden $\frac{k}{a}$-Wertes erzielten Änderungen des theoretischen Kurvenverlaufs (gestrichelt gezeichnet) ergeben — wie man sieht — in keinem dieser Fälle eine vollständige Angleichung. Die in späteren Stadien des Lösungsvorgangs gewonnenen experimentellen Werte liegen stets unterhalb derjenigen theoretischen Kurve, die mit den experimentell gefundenen Werten am Anfang der Reaktion übereinstimmen. Im Gegensatz zu denjenigen theoretischen Kurven, die mit den experimentell gewonnenen übereinstimmen, ist hier eine Inkonstanz des k-Wertes vorhanden, der mit zunehmender Kupferkonzentration der Lösung immer kleiner wird. Für eine vollständige theoretische Erfassung wäre hier die Kenntnis der Abhängigkeit des k-Wertes von der Gesamtkupferkonzentration und von der Säurekonzentration notwendig. Für die Abweichungen zwischen experimenteller und theoretischer Kurve wird in erster Linie die bei Kupfersalzen besonders häufig beobachtete Autokomplexsalzbildung[2]) und ferner die Komplexbildung zwischen Kupfersalz und Säure verantwortlich zu machen sein.

---

[1]) Auch bei $(NH_4)_2S_2O_8$-Lösungen ergeben sich geradlinige Kurven; ferner besteht hier eine Proportionalität zwischen Lösungsgeschwindigkeit und Konzentration. [2]) Vgl. A. Günther-Schulze, Z. Elektrochem. **28**, 89. 1922, wo auch die frühere Literatur zusammengestellt ist.

Es hat sich bei dieser Untersuchung gezeigt, dass der Kurvenverlauf in den meisten Fällen[1]) durch die Wirkung des gelösten Kupfersalzes, d. h. durch k das Gepräge erhält: Ändert man das für den Kurvenverlauf massgebende Verhältnis $\frac{k}{a}$ und berechnet erneut die einzelnen Werte für a und k, so findet man stets, dass sich k wesentlich mehr geändert hat als a. Für einige Fälle, bei denen die theoretischen Kurven nur unvollständig mit den experimentellen zur Deckung gebracht werden konnten (vgl. Tabelle 3), wurden die $\frac{k}{a}$-Werte variiert und die daraus für a und k erhaltenen Zahlenwerte in Tabelle 4 zusammengestellt. Für 2·7 norm. HNO_3 und 2·7 norm. H_2SO_4 sind in Fig. 12 und 13 die aus verschiedenen $\frac{k}{a}$-Werten berechneten theoretischen Lösungskurven gezeichnet und man erkennt, dass mit sinkendem a und damit mit sinkendem k die Kurve sich immer mehr verflacht. Dies kann bei sehr kleinem k (im Verhältnis zu a) sogar einen völlig geradlinigen Verlauf der Lösungskurve zur Folge haben. Die Lösungskurven für $CH_3COOH + H_2O_2$, $(COOH)_2 + H_2O_2$, $H_2SO_4 + H_2O_2$ und $(NH_4)_2S_2O_8$ sind typische Beispiele dafür.

Tabelle 4.

Lösungsmittel	$\frac{k}{a}$	a	k
0·27 norm. H_2SO_4	0·05	0·0102	0·00051
	0·04	0·0106	0·00047
	0·03	0·0111	0·00033
	0·01	0·0124	0·00012
5 · 0·27 norm. H_2SO_4 . . .	0·08	0·0089	0·00071
	0·07	0·0091	0·00064
10 · 0·27 norm. H_2SO_4. . .	0·02	0·0172	0·00034
	0·015	0·0180	0·00027
10 · 0·27 norm. HNO_3. . .	0·02	0·0206	0·00041
	0·017	0·0213	0·00036
	0·015	0·0218	0·00033

Für die hier obwaltenden Verhältnisse können durch die Berücksichtigung der Nernst-Brunnerschen Diffusionstheorie[2]) neue Ge-

[1]) Ausnahmen bilden jene Lösungsmittel, bei denen k praktisch gleich Null wird (Tabelle 3). [2]) Nernst, Z. physikal. Chem. 47, 52. 1904. Brunner, Z. physikal. Chem. 47, 56. 1904.

sichtspunkte gewonnen werden. Bekanntlich nimmt diese Theorie an, dass bei einer Reaktion, die sich zwischen zwei Phasen abspielt, das Gleichgewicht an der Berührungsfläche der beiden Phasen sich mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit einstellt. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann nur die Diffusionsgeschwindigkeit des in Lösung befindlichen, angreifenden Stoffes (z. B. Säure) durch die an der Oberfläche der festen Phase (z. B. Metall) befindliche adhärierende Flüssigkeitsschicht hindurch massgebend. Der Dissoziationsgrad des gelösten Stoffes ist ohne Einfluss. Es ist jedoch bereits von NERNST darauf hingewiesen worden, dass die Diffusionsgeschwindigkeit nur dann entscheidend ist, wenn sich keine dünnen Übergangsschichten ausbilden, keine Adsorptionserscheinungen auftreten oder ein in homogener Phase langsam verlaufender Prozess mit dem Fortschritt der Reaktion verknüpft ist.

Nach der NERNST-BRUNNERschen Theorie ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Reaktionen in heterogenen Systemen gleich $\frac{D}{\delta}$, wobei D den Diffusionskoeffizienten und δ die Dicke der adhärierenden Schicht bedeutet. Nimmt man nun die Gültigkeit der Diffusionstheorie für den Lösungsvorgang des Kupfers an, so erhalten die Konstanten k_1 und k_2 in Gleichung (1) und (4) einen bestimmten Sinn. Es ist dann:

$$k_1 = \frac{D_{\text{Säure}}}{\delta} \quad \text{und} \quad k_2 = \frac{D_{Cu\text{-Salz}}}{\delta}. \tag{8}$$

Bei äquivalenten Konzentrationen verschiedener Säuren müssen also die a-Werte im Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Säuren, und die k-Werte im Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Kupfersalze in diesen Lösungen stehen.

Für einige Fälle, in denen die Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit der verschieden orientierten Kupferbleche gering sind, ist in Tabelle 5 der Vergleich zwischen den Verhältniszahlen der er-

Tabelle 5.

	HCl	$HClO_4$	HNO_3	CH_3COOH
Verhältnis der a-Werte	1	0·93	0·66	0·48
Verhältnis der experimentellen Diffusionskoeffizienten	1	—	0·95	0·38
Verhältnis der berechneten Diffusionskoeffizienten	1	0·92	0·96	—
Verhältnis der Dissoziationsgrade	1	1	1	0·01

haltenen a-Werte, der experimentellen Diffusionskoeffizienten, der nach NERNST aus den Ionenbeweglichkeiten berechneten theoretischen Diffusionskoeffizienten und ferner der Dissoziationsgrade durchgeführt.

Die Relativzahlen der a-Werte folgen sich in der gleichen Reihenfolge wie die Diffusionskoeffizienten; abgesehen von der Salpetersäure, deren zu kleiner Wert wahrscheinlich durch Passivitätserscheinungen verursacht ist, findet auch eine angenäherte zahlenmässige Übereinstimmung statt. Dagegen besteht keinerlei Beziehung zwischen den a-Werten und den Dissoziationsgraden, wie die vierte Reihe der Tabelle 5 zeigt.

Von Diffusionskoeffizienten der Kupfersalze sind nur die Werte für 1·5 norm. $CuSO_4$ und 1·25 norm. $CuCl_2$ bekannt; sie verhalten sich wie 1:0·48, während das Verhältnis der k-Werte für die betreffenden Säuren sich zu 1:0·32 ergibt.

Die bisher aus der Diffusionstheorie gezogenen Schlüsse werden somit durch die Versuchsergebnisse innerhalb einer gewissen Fehlergrenze bestätigt. Dagegen entsteht eine prinzipielle Schwierigkeit bei der Erklärung der besonders bei H_2O_2-haltigen Lösungen beobachteten Verschiedenheit der Lösungsgeschwindigkeit der beiden Blecharten mit verschiedener Kristallitlagerung. Diese Unterschiede können recht beträchtlich sein und treten im allgemeinen bei den a-Werten stärker hervor als bei den k-Werten. Bei einer Lösung von 0·27 norm. HCl + 0·1 norm. H_2O_2 betragen die Unterschiede der a-Werte 75%, die der k-Werte 20%, und zwar ändert sich a und k beim Übergang von der Würfellage zur regellosen Orientierung gerade im umgekehrten Sinn. Es ist ferner zu beachten, dass auch die Fälle, in denen kein Einfluss der Kristallitlagerung auf die Lösungsgeschwindigkeit der Bleche beobachtet wurde, nicht als Beweismaterial für die Richtungsunabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit zu werten sind; der experimentelle Befund besagt nur, dass die Auflösungsgeschwindigkeit senkrecht zur Würfelfläche (Blech w) vom Mittelwert der Lösungsgeschwindigkeit über alle Richtungen (Blech r) sich in den betreffenden Fällen nicht unterscheidet. In welcher Weise nun die Diffusionstheorie, die in ihrer bisherigen Form die beobachtete Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Kristallitlagerung nicht zu deuten vermag, abzuändern[1]) bzw. zu erweitern sein wird, lässt sich erst

[1]) Neuerdings ist von TAMMANN und SARTORIUS (Z. anorgan. Chem. **175**, 97. 1928) zur Erklärung der vektoriellen Bedingtheit der Lösungsgeschwindigkeit die Diffusionstheorie durch die Annahme erweitert worden, dass die Moleküle der

beim Vorliegen eines hinreichend grossen Materials an Werten der Lösungsgeschwindigkeiten für die verschiedensten kristallographischen Richtungen übersehen. Zu diesem Zweck sind die Lösungsversuche nunmehr auf Kupfereinkristalle[1]) ausgedehnt worden; über die Ergebnisse wird in einer besonderen Arbeit berichtet werden. Hier sei nur erwähnt, dass schon ein Richtungsunterschied von 15° in der kristallographischen Orientierung eine Änderung der Lösungsgeschwindigkeit um 50% bewirken kann.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Vorrichtung zur Ermittlung der Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen beschrieben, die eine gute Reproduzierbarkeit der Lösungsversuche gestattet.

2. Es wird die Lösungsgeschwindigkeit von Kupferblechen mit verschiedener Kristallitlagerung in Lösungen von HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, CH_3COOH, $HCl + H_2O_2$, $H_2SO_4 + H_2O_2$, $CH_3COOH + H_2O_2$, $(COOH)_2 + H_2O_2$, $(NH_4)_2S_2O_8$ und NH_3 gemessen.

3. Es wird gezeigt, dass der Lösungsvorgang bei Kupfer allgemein durch eine aus zwei Termen bestehende Differentialgleichung quantitativ erfasst werden kann. Der erste Term stellt die durch die Natur und Konzentration des Lösungsmittels bedingte Lösungsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion dar; durch den zweiten Term wird die autokatalytische Wirkung des in Lösung gegangenen Kupfers zum Ausdruck gebracht.

Die Gültigkeit des aufgestellten Lösungsgesetzes wird für eine Reihe von Lösungsmitteln experimentell bestätigt.

Reaktionsprodukte an den verschiedenen Kristallflächen verschieden stark adsorbiert werden. Da die dadurch entstandenen Adsorptionsschichten sich durch ihre Dicke und Dichtigkeit unterscheiden, ergeben sich auch Unterschiede in der Geschwindigkeit, mit welcher die Moleküle des Ätzmittels zur Phasengrenzfläche diffundieren und damit auch Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit. Die aus Ätzversuchen an Kristallflächen (Fehlen von Ätzgrübchen bei kleinen Konzentrationen des Ätzmittels) abgeleitete Folgerung, dass die Adsorption der Reaktionsprodukte nur bei höheren Konzentrationen des Lösungsmittels merklich wird, ist dagegen mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit (Auftreten von Unterschieden in der Lösungsgeschwindigkeit verschieden orientierter Kristallflächen auch bei kleinen Konzentrationen) nicht vereinbar.

[1]) Diese wurden nach dem Verfahren von K. W. Hausser (Hausser und Scholz, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern (V) **3**, 144. 1927) im hiesigen Laboratorium gezüchtet.

4. Es wird die Anwendbarkeit der NERNST-BRUNNERschen Diffusionstheorie bei der Auflösung von Kupfer besprochen und gezeigt, dass die beiden Konstanten der Differentialgleichung proportional den Diffusionskoeffizienten des Lösungsmittels und des gebildeten Kupfersalzes sind. Dagegen sind die beobachteten Unterschiede der Lösungsgeschwindigkeiten bei verschiedener Kristallitlagerung der Bleche mit der Diffusionstheorie in ihrer bisherigen Form nicht vereinbar.

Zum Schluss ist es mir ein herzliches Bedürfnis, Herrn Prof. GLOCKER für die Anregung zu dieser Arbeit und für deren stete Förderung aufrichtig zu danken. Der gleiche Dank gebührt der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Dampfdrucke von Gemischen.

Von

G. Bredig und R. Bayer.

(Eingegangen am 29. 4. 29.)

Auf Anregung von Herrn J. J. van Laar teilen wir mit, dass die auf S. 14 und 20 unserer Arbeiten[1]) nur empirisch benützte, sogenannte Herzfeld-Heitlersche Formel:

$$P_{\text{ges}} = p_1 + p_2 = p_1 \cdot x \cdot e^{-\frac{\lambda}{RT} \cdot (1-x)^2} + p_2 \cdot (1-x) . e^{-\frac{\lambda}{RT} \cdot x^2} \qquad (6)$$

ein Sonderfall der allgemeinen, schon viel früher von van Laar[2]) abgeleiteten Gleichungen (9) und (10) ist, nämlich für den Fall:

$$r = 0 \qquad \text{oder} \qquad -\lambda = w_1 = w_2.$$

Auch die vereinfachte Form kann man schon bei van Laar[3]) finden. — Für die Theorie, welche wir nicht behandeln wollten, sei auf die grundlegenden, ausführlichen Abhandlungen von van Laar[4]) verwiesen[5]).

---

[1]) Z. physikal. Chem. **130**. 1 und 15 (1927). [2]) Z. physikal. Chem. **72**, 732 (1910). [3]) J. J. van Laar: „Sechs Vorträge über der thermodynamische Potential", S. 102 (Braunschweig, Vieweg 1906). [4]) Literatur siehe Z. physikal. Chem. **137**, 421 (1928). [5]) Siehe auch R. Lorenz: „Gesetz der Chemischen Massenwirkung", S. 118—139 (Leipzig, Voss 1927).

Karlsruhe (Baden). Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.

Bücherschau.

Handbuch der Experimentalphysik. Herausgegeben von W. Wien und F. Harms. Bd. 15: X + 885 Seiten mit 285 Abbildungen im Text. K. W. F. Kohlrausch: Radioaktivität. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Preis geb. M. 81.—.

Nach der 1927 in 2. Aufl. erschienenen „Radioaktivität" von Meyer und Schweidler ist das Werk von Kohlrausch das einzige von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus geschriebene moderne Handbuch der Radioaktivität. Es ist daher vielleicht von Interesse, diese beiden Handbücher miteinander zu vergleichen, die Unterschiede beider festzustellen und damit die Frage nach der Existenzberechtigung oder vielleicht sogar Existenznotwendigkeit beider Werke beantworten zu können.

Die Radioaktivität zerfällt in zwei grosse Gebiete, in die Lehre von den radioaktiven Strahlen und die Lehre von den radioaktiven Substanzen. In einem kurzen, kaum mehr als 10 Seiten Text umfassenden Überblick gibt Kohlrausch einen in seiner Knappheit und Klarheit meisterhaften Überblick über die wesentlichen Ergebnisse dieser beiden Hauptgebiete, „deren Kenntnis bei der Benutzung eines Handbuchs eigentlich vorausgesetzt werden muss". Hier finden sich schon die ausführlichen Tabellen über die radioaktiven Familien und die wichtigsten Konstanten der einzelnen Glieder, die dann später im Text eingehend erörtert werden.

Nach diesem einleitenden Überblick folgen die radioaktiven Strahlungen, und hier springt sofort der Unterschied zwischen dem „Kohlrausch" und dem „Meyer und Schweidler" in die Augen. Die Darlegungen beginnen mit einem Kapitel von nicht weniger als 172 Seiten über die γ-Strahlen. Wenn es auch etwas befremdlich erscheinen mag, dass diese Sekundärerscheinung des radioaktiven Zerfalls an erster Stelle behandelt wird, so hat dieses Vorgehen didaktisch sicher gewisse Vorteile für die nachfolgenden Kapitel über β- und α-Strahlen. Die Erforschung der γ-Strahlen ist ja das ureigenste Gebiet des Verfassers, auf dem er seit langem mit grösstem Erfolg tätig ist, und dementsprechend liegt hier eine Monographie vor, die an Objektivität, sachlicher und kritischer Klarheit wohl nicht übertroffen werden kann. An die γ-Strahlen schliessen sich die β-Strahlen, an diese die α-Strahlen an, mit je 215 Seiten, auch diese beiden Kapitel in mustergültiger Ausführlichkeit und Klarheit dargestellt. In dem 848 Seiten Text (ohne Index usw.) enthaltenden Buch nehmen also die drei Hauptstrahlengruppen über 600 Seiten ein, wogegen im Meyer und Schweidler die Strahlen auf etwas mehr als 100 Seiten behandelt worden sind bei etwa 625 Seiten Text.

An die Hauptstrahlengruppen schliesst sich bei Kohlrausch ein Kapitel an über Rückstossstrahlung; es folgen ganz kurz als sechstes Kapitel die verschiedenen Wirkungen der Strahlen und ebenfalls ziemlich kurz die Gesetzmässigkeiten der radioaktiven Umwandlung. Etwas grösseren Raum nehmen die Messmethoden ein. Das neunte Kapitel schliesslich bringt die radioaktiven Substanzen; 50 Seiten, als Auszug aus dem entsprechenden etwa 200 Seiten umfassenden Kapitel über diesen Gegenstand bei Meyer und Schweidler.

Man sieht also hier den prinzipiellen Unterschied in der Anordnung der beiden Handbücher. Bei Kohlrausch ist der ganz überwiegende Wert auf die Strahlen gelegt; in der liebevollen mustergültig klaren Behandlung dieser Kapitel liegt der

Hauptwert und Reiz dieses Buches; überall spürt man hier die lebendige Mitwirkung des Verfassers, und man bewundert die Arbeit, die hier geschaffen worden ist.

Nach den radioaktiven Substanzen folgt noch als letztes umfangreiches Kapitel „der Atomkern". Hier werden die statistischen Schwankungserscheinungen, die Atomzertrümmerung, die empirischen Gesetzmässigkeiten der Kerneigenschaften und Kernstrukturtheorien dargestellt. Nicht behandelt worden ist die Radioaktivität in Geophysik und kosmischer Physik. Eine zusammenfassende kritische Darstellung der in letzter Zeit in den Vordergrund des Interesses getretenen „Höhenstrahlung" wäre manchem Leser vielleicht erwünscht gewesen. Doch verhält es sich hier ähnlich wie bei der Atomzertrümmerung. Eine Reihe wichtigster Erkenntnisse steht fest, andererseits liegen noch eine Reihe ungeklärter, zum Teil einander widersprechender Beobachtungen vor, so dass es heute schwer ist, ein sicheres Urteil im einen oder anderen Sinne zu fällen.

Die am Anfang dieser Besprechung aufgeworfene Frage nach der Existenzberechtigung oder Existenznotwendigkeit des Buches von Kohlrausch, neben dem von Meyer und Schweidler, darf nach dem Gesagten ohne jede Einschränkung mit Ja beantwortet werden. Es gibt kein Buch, in dem die radioaktiven Strahlungen mit solcher Vollkommenheit in der Beherrschung der Materie und in solcher Klarheit und Ausführlichkeit behandelt werden, wie in dem 15. Band des Handbuchs der experimentellen Physik, der „Radioaktivität" von Kohlrausch. Jeder Leser wird bei der Lektüre dieses Werkes ästhetischen Genuss und wissenschaftlichen Gewinn haben.

In einer in dieser Zeitschrift erscheinenden Besprechung des Buches von Pettersson über die „Künstliche Verwandlung von Elementen" (siehe folgendes Referat) wird der Wunsch ausgesprochen, den dort gebrauchten Ausdruck Ordnungsnummer durch die in Deutschland gebräuchliche „Ordnungszahl" zu ersetzen. Im Werke von Kohlrausch findet sich stattdessen eine dritte Bezeichnung: Atomnummer. Der Wunsch sei daher auch hier wiederholt, statt Atomnummer (Kohlrausch), Ordnungsnummer (Pettersson) den von der Deutschen Atomgewichtskommission seit Jahren gebrauchten Ausdruck „Ordnungszahl" zu wählen.

Otto Hahn.

Künstliche Verwandlung der Elemente (Zertrümmerung der Atome), von Hans Pettersson, Göteborg (Schweden). Aus dem Schwedischen übersetzt von Elisabeth Kirsch. VII + 151 Seiten mit 59 Figuren im Text. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1929. Preis brosch. M. 8.—, geb. M. 9.—.

Der 1926 erschienenen „Atomzertrümmerung" von Pettersson und Kirsch folgt nun von Pettersson allein die „Künstliche Verwandlung der Elemente", dessen deutsche Übersetzung aus dem Schwedischen dem Freunde und Mitarbeiter Gerhard Kirsch gewidmet ist. Trotz des dem Sinne nach gleichen Titels handelt es sich hier um zwei recht verschiedene Bücher. Die „Atomzertrümmerung" wurde für Physiker, oder zum mindesten für mit der Materie einigermassen vertraute Fachgenossen geschrieben, um sie zur eigenen Arbeit an dem neuen Forschungsgebiet anzuregen. Das vorliegende Buch dagegen macht den Versuch, „die bisherigen Ergebnisse der Atomzertrümmerung, ihre Hilfsmittel und nächsten Ziele einem grösseren Publikum verständlich zu machen". Und zwar ist der Kreis dieses Publikums sehr weit gefasst; jeder gebildete Laie ist darin einbezogen.

Auch heute noch besteht ja die etwas unbefriedigende Tatsache, dass die Ergebnisse der RUTHERFORDschen Schule und die der Wiener Forscher in einer Reihe wichtiger Fragen nicht in Übereinstimmung stehen; es seien hier nur die Fragen nach der Zertrümmerbarkeit des *C*-Atoms und einer ganzen Reihe schwerer Elemente, wie die nach den Ausbeuten bei Zertrümmerungsversuchen, etwa des Aluminiums, erwähnt, über die in den beiden Forschungsstätten erhebliche Meinungsdifferenzen bestehen. Und auch die in letzter Zeit hinzugekommenen Arbeiten deutscher Forscher haben noch keine endgültige Entscheidung gebracht; die einen bestätigen die Cambridger, die anderen die Wiener Resultate.

Schon diese erstaunliche Tatsache beweist, wie schwierig es ist, auf diesem ungemein subtilen Gebiet trotz Beachtung grösster Vorsichtsmassregeln einwandfreie Aussagen zu machen, und man kann nur hoffen, dass immer wieder neue Untersuchungsmethoden in den Dienst der grossen Aufgabe gestellt werden. Der Verfasser hat die Ergebnisse der Atomzertrümmerungsarbeiten bis in die jüngste Zeit hinein in seinem Buch aufgenommen, und er verschweigt nicht die bisher ungeklärten Meinungsverschiedenheiten.

Dass es ihm dabei trotzdem gelungen ist, dieses Gebiet einem Laienpublikum in einer Weise darzustellen, dass es sich wie ein spannender Roman oder vielleicht besser noch wie eine aufregende Kriegsgeschichte liest, ist ein Verdienst, das nicht hoch genug zu bewerten ist. An lebendiger Anschaulichkeit wird PETTERSSONS Buch wohl kaum von einem deutschen Werk ähnlicher Art erreicht.

Ein Glück übrigens, dass PETTERSSON ein Schwede ist und nicht ein Deutscher: dem Vorwurf des Militarismus würden wir kaum entgehen nach diesem Buch, in dem die Ergebnisse des „achtjährigen Angriffskampfes gegen die Atomkerne“ zusammengefasst werden. Die mit *Ra* C aktivierte Platte bildet dabei die Artillerie, die „das Trommelfeuer der Sommeschlacht bei weitem übertrifft“. Allerdings werden dabei von jedem Geschoss zwar 100000 andere friedliche Atome durchdrungen, aber nur eines von diesen „zu Tode verwundet“. Das intensive Alphabombardement legt bis zu seiner Absorptionsgrenze eine Art „Sperrfeuer, innerhalb welcher es hoffnungslos wäre, nach den seltenen *H*-Teilchen aus den zertrümmerten Kernen zu suchen“. Wie im Felde muss man sich auch hier vor den Querschlägern in acht nehmen, die zuweilen vom Boden zurückprallen und die „vom direkten Feuer geschützten Stellungen erreichen“.

Die Anordnung des Buches ergibt sich aus den Hauptkapitelüberschriften: Die Radioaktivität (S. 8 bis 24), Die Zertrümmerung der Atome (S. 25 bis 72), Ein modernes alchimistisches Laboratorium (S. 73 bis 117), Die innerste Struktur der Materie (S. 118 bis 134), Die Zeugenschaft der Sterne (S. 135 bis 147).

Wenn der Referent noch einen Wunsch aussprechen darf, dann ist es der, den im Deutschen ungewöhnlichen Ausdruck Ordnungsnummer durch die allgemein verwendete „Ordnungszahl“ zu ersetzen. Mit Genugtuung sei konstatiert, dass das in dem früheren Buch von PETTERSSON und KIRSCH verwendete „Radon“ durch die bei uns gebräuchliche „Emanation“ ersetzt ist. Nicht nur Laien, sondern allen an dem aktuellen Gegenstand interessierten Fachgenossen bietet das PETTERSSONsche Buch neben einem besonderen Genuss auch reiche Belehrung.

Otto Hahn.

Untersuchungen über Enzyme, von Richard Willstätter, in Gemeinschaft mit W. Grassmann, H. Kraut, R. Kuhn und E. Waldschmidt-Leitz. Julius Springer, Berlin 1928. Preis geb. M. 138.—.

Das grosse Gebiet der Enzyme in allen Einzelheiten völlig zu übersehen ist heute kaum mehr möglich. Die ausgezeichneten Zusammenfassungen von Euler, Oppenheimer und Waldschmidt-Leitz können und wollen die weit verstreute Originalliteratur nicht ersetzen. Da haben es wohl viele freudig begrüsst, dass vom Vater der modernen Enzymchemie selbst seine Originalarbeiten und die seiner grossen wissenschaftlichen Familie gesammelt der Allgemeinheit übergeben werden. Aber das grosse zweibändige Werk von 132 Abhandlungen ist viel mehr als eine Sammlung erschienener Arbeiten. Schon im Vorwort findet man mehr als einen Geleitbrief. Im allgemeinen ist die zeitliche Reihenfolge der Arbeiten eingehalten, aber sie sind geordnet nach Arbeitsgebieten. Zusammenfassendes (8 Abhandlungen), Analytische Arbeiten (7 Abhandlungen) und allgemeine Themen über Hydrogele, Adsorbentien und Absorptionsverfahren (15 Abhandlungen) sind vorangestellt. Dann folgen 5 Arbeiten über Chlorophyllase und pflanzliche Lipasen, 11 über Peroxydase und Katalase, 18 über Saccharase. Den zweiten Band füllen die Abschnitte über Maltase, Lactase, Gärung (16 Abhandlungen), dann über Spezifität der Enzyme, besonders der Carbohydrasen, über Emulsin (13), über die tierischen fett- und eiweissspaltenden Enzyme (31) und die pflanzlichen Proteasen (13). 5 Abhandlungen wurden, da sie dem Inhalt nach zu mehreren Abschnitten gehören, 'zweimal gebracht. Besonders hervorgehoben werden müssen die eingestreuten neuen bisher unveröffentlichten Arbeiten. Nr. 5. Richard Willstätter: Zur Geschichte der Enzymadsorption. Nr. 131. Richard Willstätter, H. Kraut und K. Lobinger: Über die einfachsten Kieselsäuren, mit Bemerkungen über Aluminiumhydroxyde. Nr. 41. Richard Willstätter und A. Pollinger: Über lösliche und unlösliche Peroxyde. Nr. 42. Richard Willstätter, A. Pollinger und Hans Weber: Beobachtungen über Peroxydasebildung. Nr. 43. Richard Willstätter und A. Pollinger: Bemerkungen über Peroxydase aus Getreidekeimen. Nr. 58. Richard Willstätter und W. Grassmann: Zur Freilegung des Invertins aus der Hefe. Nr. 128. O. Ambros und A. Harteneck: Über die Wirkungen von Proteinen pflanzlicher Milchsäfte. Nr. 127. W. Grassmann und H. Dykerhoff: Über die Proteinasen, wie Polypeptidase der Hefe. Nr. 132. Richard Willstätter und E. Bamann: Über die Proteasen der Magenschleimhaut. Nicht mehr aufgenommen sind Untersuchungen von Waldschmidt-Leitz über enzymatische Proteolyse und Zellstruktur der Proteine (1925 bis 1928) und seine gemeinsam mit W. Grassmann ausgeführten Arbeiten über die Spezifität der Peptidasen (1926 bis 1928); von R. Kuhn die Arbeiten über die Konfiguration der Stärke, Wirkungsweisen der Amylasen, Konstitution der Melezitose und Turanose, über Gluco- und Fructosaccharase, über Keto- und Aldehydmutasen und über katalytische und peroxydatische Wirkungsweisen des Eisens 1926 bis 1928).

Die Sammlung der Arbeiten hat nach Willstätter den Zweck der weiteren Erforschung der Enzyme zu dienen. Ein Werturteil zu äussern, erscheint mir überflüssig.

B. Flaschenträger.